

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE À
UNIVERSITE DU QUEBEC À TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE ES-SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR
HASSANE KASSI

MECANISMES DE TRANSPORT ET DE PHOTOGENERATION DES PORTEURS DE
CHARGE DANS LE SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE CHLOROPHYLLE a

MAI 1989

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RESUME

La technique de photoconductivité pulsée, représente un moyen très efficace pour caractériser les matériaux photoconducteurs à faible conductivité. Cette technique s'accommode de façon très adéquate pour étudier, particulièrement les mécanismes de photogénération et de transport des porteurs de charge.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique afin d'étudier le mécanisme de photogénération des porteurs ainsi que celui du transport des trous dans un agrégat de chlorophylle a (chla) microcristalline. L'intérêt de cette étude est tant fondamental qu'appliqué avec une incidence particulière dans le domaine de la photosynthèse. En effet, la connaissance des deux mécanismes cités plus haut permettra d'une part, une meilleur compréhension des processus électroniques se produisant dans le centre réactionnel des photosystèmes, et d'autre part, l'apport de suffisamment d'informations pouvant expliquer la faible efficacité de conversion énergétique des piles photovoltaïques à base de chla. Rappelons que l'efficacité de conversion de ces piles est de l'ordre de $10^{-3}\%$ alors que *in vivo* cette même efficacité est de l'ordre de 16%. Est ce que cela est dû

à la trop faible efficacité de séparation des porteurs de charge, à leur trop faible mobilité ou encore à leur trop faible durée de vie? C'est ce qu'il est important de savoir, avant de pouvoir remédier éventuellement au rendement de ces piles.

La présente étude, nous a permis de dégager les grandes lignes du mécanisme de photogénération des porteurs de charge ainsi que celui du transport des porteurs majoritaires (les trous) dans un agrégat de chl_a microcristalline. Ainsi, nous avons pu interpréter la photogénération grâce à la théorie d'Onsager et ce, en se basant sur une analyse mathématique développée par Twarowski (1982). Cependant, pour des raisons expérimentales, nous n'avons pas pu mesurer le paramètre r_0 , soit la distance initiale séparant la paire électron-trou. Il serait donc prématuré d'expliquer la faible efficacité de conversion à l'aide de cette théorie. Quant au mécanisme de transport des trous, nous l'avons interprété grâce au modèle d'une distribution uniforme de centres recombinants situés profondément dans la bande interdite. Ainsi, grâce aux paramètres de transport (mobilité et durée de vie), nous avons évalué les longueurs de diffusion et d'entraînement des trous. Les valeurs obtenues sont d'environ deux à trois ordres de grandeur plus élevées que l'épaisseur classique d'une pile solaire à base de chl_a . Les paramètres de transport des trous ne

semblent donc pas affecter les performances de ces piles. Dans le cas des électrons, nous n'avons malheureusement pas pu obtenir un signal mesuré convenablement. Ceci suggère que les longueurs de diffusion et d'entraînement sont tellement petites que les porteurs minoritaires se recombinaient avant d'atteindre l'électrode collectrice. Bien entendu, ceci a un effet néfaste sur l'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du Centre de recherche en photobiophysique, section photoconduction, de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je désire remercier mon directeur de recherche le Dr Roger Leblanc, Professeur au département de Chimie-Biologie. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance pour tout le soutien et l'encouragement qu'il m'a accordé.

Mes remerciements s'adressent également à mon co-directeur, le Dr Surat Hotchandani pour la précieuse aide qu'il m'a consacrée. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements. L'aide du Dr Jean-Joseph Max a été très appréciée. Je l'en remercie.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du Centre de recherche pour leur disponibilité et leur collaboration.

TABLE DES MATIERES

RESUME	ii
REMERCIEMENTS.....	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	xii
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION	1
II. THEORIE	14
A. Etude théorique d'un signal transitoire produit par la dérive des porteurs de charge dans un photoconducteur	14
2.1 Etude qualitative	14
2.2 Etude quantitative	19
2.2.1 Cas où il n'y a pas de phénomènes ni de pièges ni de recombinaisons	21

2.2.2 Cas où l'on retrouve des phénomènes de piège et de recombinaison	29
2.2.2.1 Cas d'un seul niveau de centre recombinant	31
2.2.2.2 Cas d'un niveau de piègeage avec dépiégeage	33
2.2.2.3 Cas d'un niveau de piègeage avec dépiégeage et d'un niveau de centres recombinants	37
B. Processus de photogénération des porteurs de charge dans un semi-conducteur moléculaire	42
2.1 Formulation mathématique de la théorie d'Onsager	45
III. MATERIEL ET METHODES	55
3.1 Préparation des échantillons	55
3.2 Mesure de l'épaisseur du film	62
3.3 Système de mesure	63
IV RESULTATS ET DISCUSSION	67
4.1 Propriétés spectroscopiques de la chlorophylle <u>a</u>	67
4.2 Mesure de l'épaisseur de l'échantillon	71
4.3 Mesure des paramètres de transport	74

4.3.1 Mobilité d'entraînement des trous	77
4.3.2 Durée de vie des trous	90
4.4 Mécanisme de photogénération des porteurs de charge	97
4.5 Mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charge et performances des piles solaires	104
4.5.1 Mécanisme de transport	104
4.5.2 Mécanisme de photogénération des porteurs	108
 V CONCLUSION	 113
 BIBLIOGRAPHIE	 116

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Coupe schématique du chloroplaste	3
Figure 1.2: Coupe schématique de la membrane du thylacoïde	4
Figure 1.3: Diagramme de Hill et Bendal (1960).....	7
Figure 2.1: Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type p	17
Figure 2.2: Diagramme de bande avec présence d'états localisés pour un semi-conducteur de type p	20
Figure 2.3: Système de mesure et réponse en courant du signal	22
Figure 2.4: Réponse temporelle intégrée du courant	27
Figure 2.5: Réponse en courant (a), et en tension (b) en cas de piègeage sans dépiégeage	34
Figure 2.6: Réponse temporelle en courant (a), et en tension (b) en cas de piègeage avec dépiégeage	38
Figure 2.7: Représentation schématique du modèle excitonique de génération des charges	43
Figure 3.1: Cellule d'électrodéposition verticale	57
Figure 3.2: Cellule d'électrodéposition horizontale	59
Figure 3.3: Illustration de l'échantillon utilisé	61
Figure 3.4: Système de mesure	65

Figure 4.1: Spectre d'absorption de la chlorophylle <u>a</u> en solution dans l'iso-octane	68
Figure 4.2: Spectre d'absorption d'un film de chlorophylle <u>a</u> électrodéposé	70
Figure 4.3: Signal de la charge en fonction du temps	76
Figure 4.4: Illustration de la technique d'extrapolation des tangentes pour déterminer le temps de transit apparent T'_{tr}	78
Figure 4.5: Variation de $1/T_{tr}$ en fonction de V. Echantillon #3	82
Figure 4.6: Variation de $1/T_{tr}$ en fonction de V. Echantillon #4	84
Figure 4.7: Variation temporelle de la charge dans le cas d'une injection double	88
Figure 4.8: Détermination de la durée de vie	92
Figure 4.9: Illustration d'une électrodéposition non homogène	98
Figure 4.10: Variation de V_{max}/E en fonction de E. Echantillon #4	101
Figure 4.11: Variation de V_{max}/E en fonction de E. Echantillon #3	103
Figure 4.12: Variation du rendement quantique en fonction du champ électrique	110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1: Caractérisation des échantillons à l'aide des mesures de résistance et de capacité à haute fréquence	72
Tableau 4.2: Temps de transit en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon #3	81
Tableau 4.3: Temps de transit en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon #4	83
Tableau 4.4: Résultats cumulatifs concernant les paramètres de transport	94
Tableau 4.5: Variation de la tension maximale (V_{max}) en fonction du champ électrique appliqué. Echantillon #4	100
Tableau 4.6: Variation de la tension maximale (V_{max}) en fonction du champ électrique appliqué. Echantillon #3	102

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- A: Aire irradiée de l'échantillon.
- B.C: Bande de conduction.
- B.V: Bande de valence.
- chl \underline{a} : Chlorophylle \underline{a} .
- d: Epaisseur de l'échantillon.
- D: Vecteur déplacement diélectrique.
- E_f : Niveau d'énergie de Fermi du système (échantillon).
- E_{fm} : Niveau d'énergie de Fermi des électrodes métalliques.
- E_{fs} : Niveau d'énergie de Fermi du semi-conducteur.
- E_g : Energie de la bande interdite du semi-conducteur.
- E_{in} : Champ électrique interne correspondant à la barrière de Schottky.
- G: Taux de photogénération des porteurs de charge.
- i: Le photocourant transitoir.
- j: La densité de photocourant transitoir.
- k: La constante de Boltzmann.
- n: La densité de porteurs de charge libres.
- N_0 : La densité de porteurs de charge initialement photogénérés.
- N_{pi} : La densité de porteurs de charge piégés au niveau d'énergie i.

Q :	La charge totale créée près de la première électrode.
q :	La charge électronique.
r_0 :	La distance initiale séparant la paire électron-trou.
r_c :	La distance critique pour laquelle l'énergie coulombienne entre la paire électron-trou est égale à kT .
T :	Température ambiante.
t_{ex} :	Durée de l'impulsion lumineuse.
T_{tr} :	Temps de transit.
U :	Potentiel coulombien modifié par le champ électrique appliqué.
V :	Tension appliquée sur l'échantillon.
v_E :	Vitesse d'entraînement des porteurs de charge.
V_0 :	La tension correspondante à la charge maximale.
δ :	Longueur de pénétration de la lumière dans l'échantillon.
ϵ :	Constante diélectrique de l'échantillon.
ϵ_0 :	Permittivité diélectrique du vide.
μ :	Mobilité d'entraînement d'un porteur de charge libre.
τ_D :	Temps de dépiégeage d'un porteur de charge.
τ_p :	Temps de piégeage d'un porteur de charge.
τ_r :	Temps de recombinaison (ou de vie).
ϕ :	Efficacité de séparation d'une paire d'ions (électron-trou) sous

l'influence d'un champ électrique appliqué (rendement quantique).

ϕ_m : Fonction de travail des électrodes métalliques.

ϕ_0 : Efficacité de production d'une paire d'ions (ou électron-trou) par photon absorbé.

ϕ_s : Fonction de travail du semi-conducteur.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La définition de la photosynthèse selon le petit Robert (dictionnaire de la langue française) est citée mot à mot de la manière suivante: "production de glucides par les plantes à partir du gaz carbonique de l'air qu'elles peuvent fixer grâce à la chlorophylle, en employant comme source d'énergie la lumière solaire". Cette définition fort simple, bien quelque peu incomplète, peut se traduire par des centaines de publications scientifiques depuis le début de l'étude de la photosynthèse. En effet, les développements scientifiques de la photosynthèse ont débuté lorsque l'on a commencé à s'interroger sur des expériences très élémentaires comme la formation de bulles sur un feuillage laissé suffisamment longtemps sous l'eau en présence de la lumière. Cette expérience, ainsi que d'autres, ont ouvert un champ d'étude très vaste et très varié où actuellement, quasi toutes les disciplines scientifiques s'y retrouvent. Quant à la physique, elle y trouve une part de grande envergure, car étudier la photosynthèse, revient à caractériser des systèmes biologiques vivants très complexes n'ayant jamais été étudiés jusqu'à récemment.

Avant d'annoncer le but de ce travail, nous allons préciser davantage la définition de la photosynthèse citée plus-haut. Ainsi, nous allons établir le siège de la photosynthèse par rapport à la cellule végétale, et en préciser le processus primaire.

Il est présentement admis que le siège de la photosynthèse est situé dans le chloroplaste et plus précisément dans le thylacoïde. La figure 1.1 illustre une représentation schématique ultramicroscopique du chloroplaste. On remarque que le chloroplaste est un organe cellulaire entouré d'une membrane double. L'intérieur du chloroplaste est rempli d'une phase liquide appelée "stroma", constituée d'eau ainsi que d'autres substances organiques et minérales. On trouve aussi une phase solide appelée "granum". Un granum est un ensemble de saccules superposés nommés "thylacoïdes". La figure 1.2 montre une coupe schématique de l'ultrastructure du thylacoïde où l'on peut identifier deux zones distinctes. La première représente l'intérieur du saccule. C'est une substance liquide ayant la même constitution que le stroma. La seconde région est la double membrane du thylacoïde. C'est une phase solide. Elle est formée surtout de

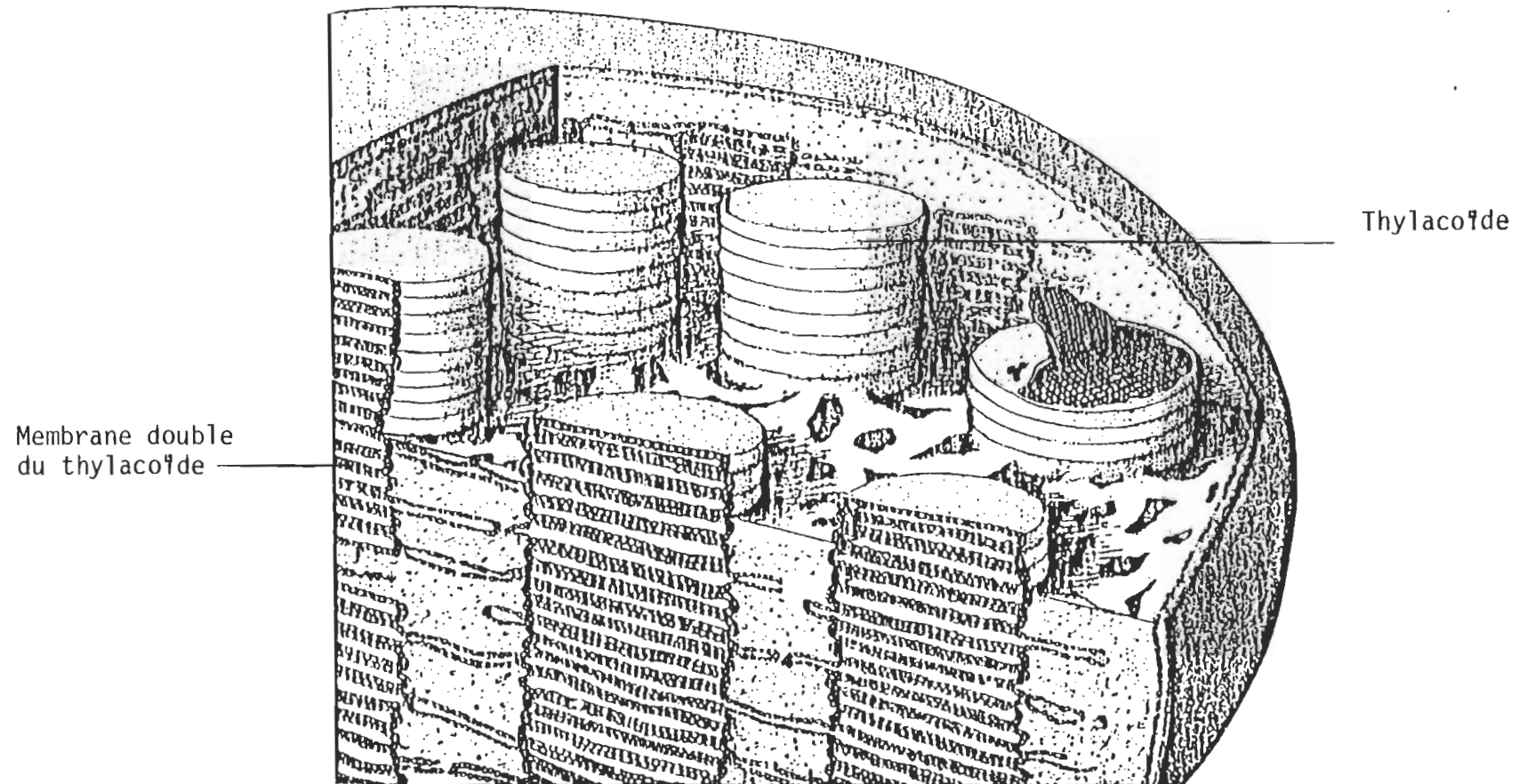


Figure 1.1: Coupe schématique du chloroplaste.
(Notes de cours du Prof. R.M. Leblanc, 1989)

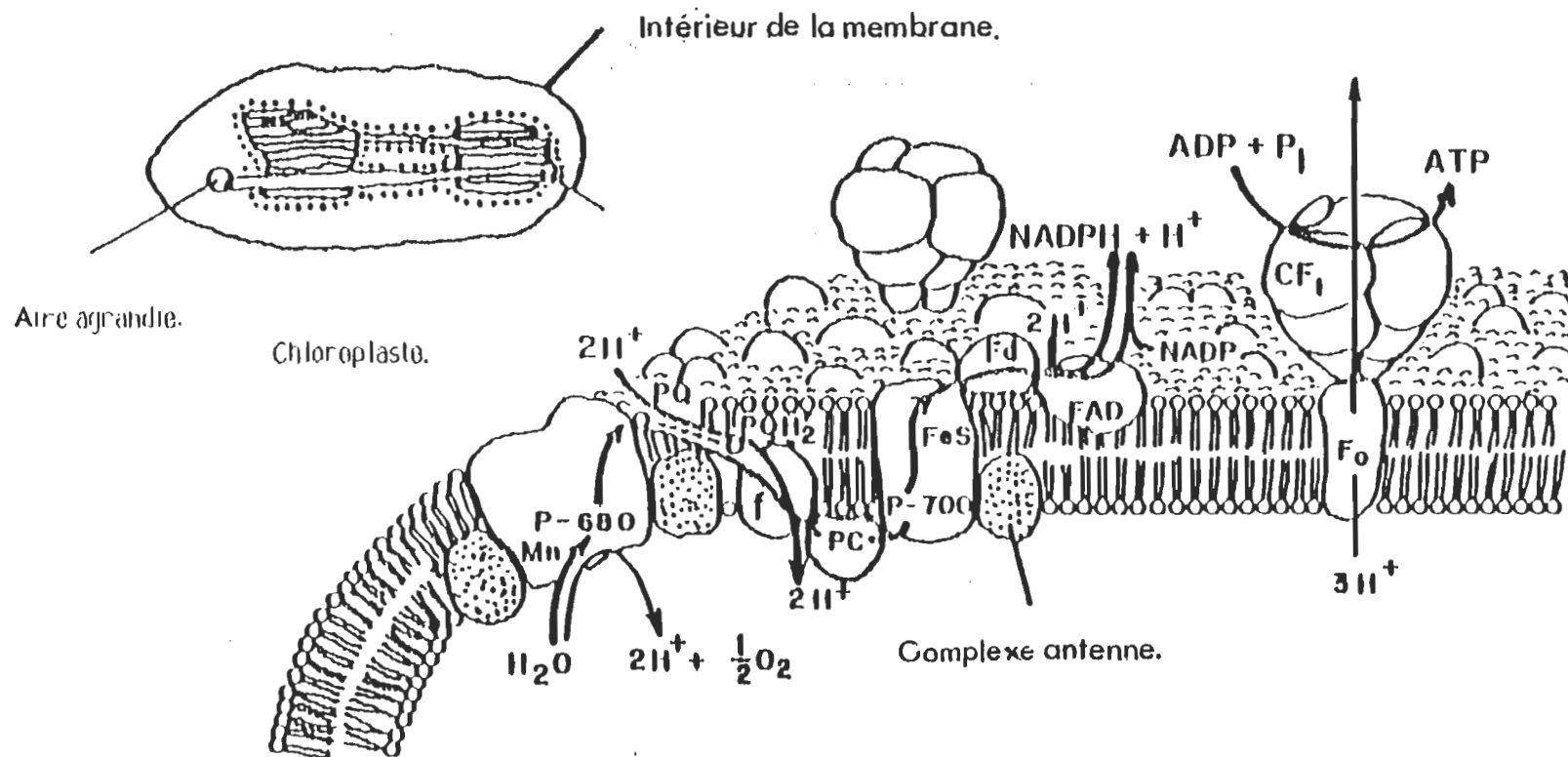


Fig. 1.2: Coupe schématique de la membrane du thylacoïde.
(Notes de cours du Prof. R.M. Leblanc, 1989).

de lipides et de protéines. Parmi les lipides, on trouve les galactolipides formant la structure organisée de la bicouche. Quant aux pigments lipidiques tels que la chlorophylle a et b et les caroténoïdes, ils sont amassés avec certaines protéines pour former ce qu'on appelle les complexes pigment-protéine. Ces derniers représentent les unités de base de la photosynthèse.

Habituellement, on distingue deux sortes de complexes pigment-protéine dans la membrane du thylacoïde des plantes vertes: le complexe chlorophylle a-protéine appelé le P700 ou P680 selon le maximum d'absorbance (du dimère?) de chlorophylle a, et le complexe chlorophylle a/b-protéine . Ce dernier est connu sous le nom de "Light harvesting complex" (LHC). Le rôle du LHC est de servir d'antenne permettant d'absorber l'énergie responsable de la séparation de charges au niveau du centre réactionnel. Les deux complexes sont physiquement adjacents et lorsqu'ils sont pris ensemble, on les appelle photosystèmes: PSII pour le P680 et PSI pour le P700. Le mécanisme de la photosynthèse est déclenché à partir du PSII. La description qualitative suivante nous donne une image de ce processus:

i. l'absorption de la lumière et la formation d'états électroniques excités

par les molécules pigmentaires formant le LHC.

ii. Le transfert de l'excitation électronique via les excitons jusqu'à un site bien spécifique du PSII ou PSI appelé centre réactionnel.

iii. Le piégeage de l'excitation au centre réactionnel.

iv. Le déclenchement des réactions chimiques via le transfert d'électrons des donneurs aux accepteurs. Ces électrons se rendent finalement au PSI pour réduire son centre réactionnel. Mentionnons que de façon analogue, le PSI subit le même effet que le PSII suite à l'absorption de la lumière. Toutefois, l'électron capturé par un accepteur dans le centre réactionnel du PSI déclenche une série de réactions chimiques aboutissant à la formation d'une substance réductrice: la NADPH. Cette dernière est responsable de la réduction du CO_2 conduisant à la formation des glucides. Donc l'oxydation du PSII conduit à la réduction du PSI. Le PSII récupère son électron perdu à partir de l'oxydation de l'eau. Suite à cette réaction, il se produit le dégagement de l'oxygène (Govindji, 1975). la figure 1.3 montre le modèle de Hill et Bendal connu sous le nom de schéma en Z (Hill et Bendal, 1960). Ce dernier résume de façon sommaire le processus de la photosynthèse.

Il serait donc important de bien caractériser les propriétés

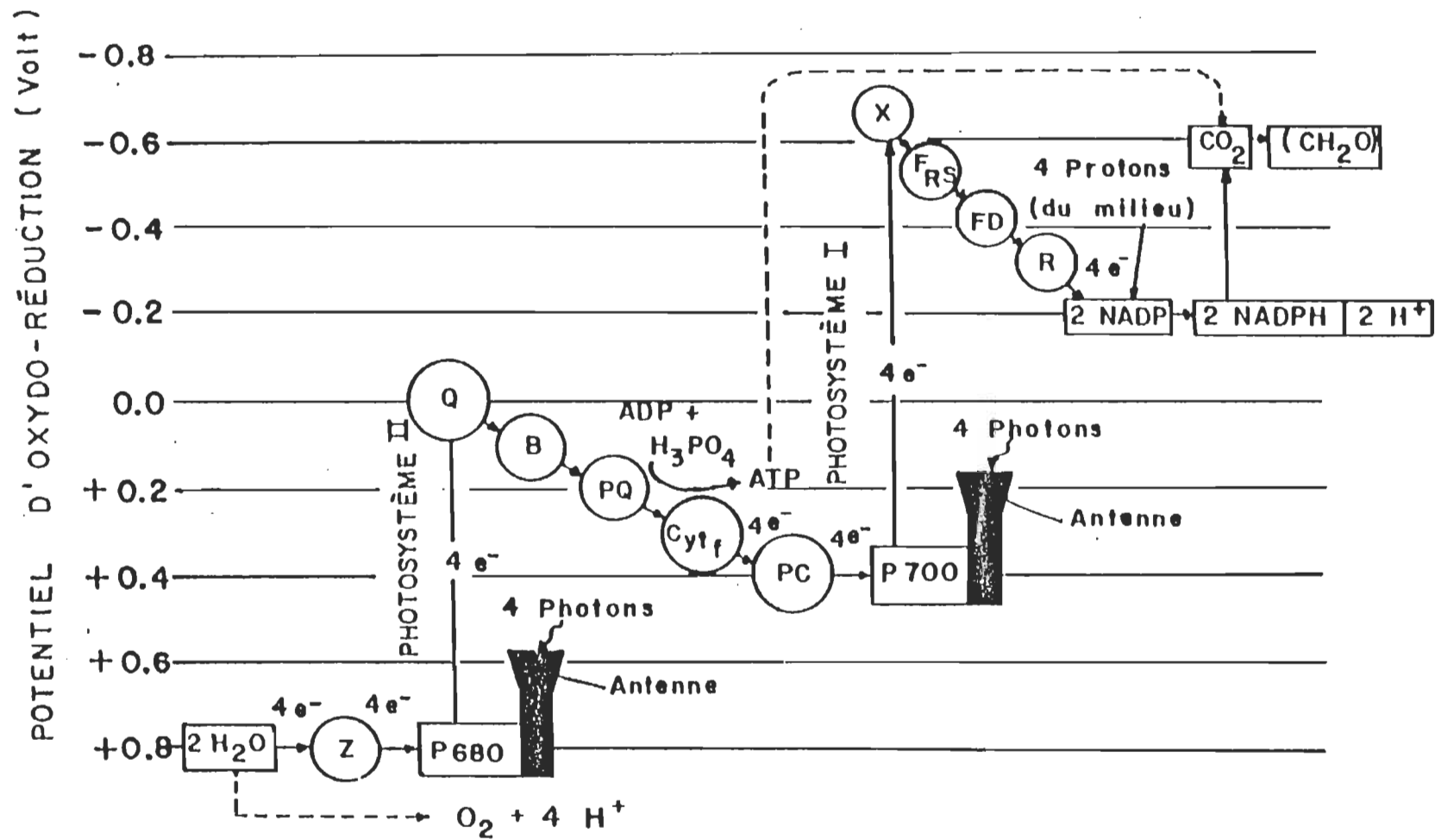


Fig. 1.3: Diagramme de Hill et Bendal(1960).

photoélectriques des différents pigments. Le but de ce travail, est d'étudier le mécanisme de séparation des charges ainsi que celui de leur transport dans un agrégat de chlorophylle a microcristalline (P750). Le choix de la chlorophylle a microcristalline a été fait dans le but de simuler l'organisation *in vivo* du centre réactionnel du photosystème I. En effet, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été faits en vue de déterminer la structure du centre réactionnel du PSI. Un modèle qui a été proposé est la structure (chlorophylle a. H₂O)₂ (Fong et Koester, 1975; Fong et Koester, 1976).

Parmi les différentes techniques d'investigation des matériaux, on peut citer les mesures spectroscopiques classiques telles que: l'absorption, la fluorescence et la spectroscopie photoacoustique. Il existe aussi d'autres méthodes, mais s'accommodant surtout aux films monomoléculaires comme les mesures d'isothermes de pression, de potentiel et d'ellipsométrie de surface. Toutes ces techniques fournissent suffisamment d'informations pour comprendre les différentes interactions moléculaires et atomiques. Cependant, aucune d'elles ne permet d'étudier les phénomènes électriques ou photoélectriques des matériaux. La méthode de photoconduction, selon ses différents modes, représente un outil très

puissant pour caractériser les matériaux photoconducteurs et en particulier les semi-conducteurs. Les principaux modes de cette technique sont les suivants: les mesures courant-tension, les mesures photovoltaïques et les mesures transitoires. Les mesures photovoltaïques nous informent sur plusieurs paramètres tels que l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, le spectre d'action et le mode photonique du système. Les mesures courant-tension (I-V) en modes DC et AC nous renseignent généralement sur le mécanisme de conduction du courant à l'interface métal-semi-conducteur. Ces deux dernières techniques ont contribué avec beaucoup de succès à la compréhension des semi-conducteurs inorganiques et ce, depuis le début du siècle. Toutefois, elles n'offrent aucune information directe sur les phénomènes aussi importants que le transport des porteurs de charge dans la masse "bulk" du semi-conducteur et le mécanisme de photogénération des porteurs de charge. Avec l'avènement des dispositifs électroniques rapides, il est devenu possible de réaliser des mesures dans le domaine du temps. Hecht fut parmi les premiers pionniers de la technique de photoconductivité transitoire (Hecht, 1932). Cependant, à cette époque, les dispositifs électroniques n'étaient pas encore très rapides pour

enregistrer la forme complète du signal. Cette dernière n'a pu être réalisée que vers les années cinquante. Spear fut le premier à mettre au point un circuit électronique lui permettant de mesurer le temps de transit des porteurs de charge (Spear, 1957). Depuis, la photoconductivité pulsée (ou transitoire) s'est grandement améliorée. En effet, de nos jours, nous disposons d'une électronique hautement performante ainsi que de lasers adaptables offrant des durées d'excitations dans le domaine de la femtoseconde.

L'étude photoélectrique de la chl_2 a débuté avec les travaux de Nelson (Nelson, 1957). En effet, il fut le premier à avoir observé la photoconductivité dans un film de chl_2 . Terenin et ses collaborateurs, ensuite Rosenberg ont interprété cette photoconduction en se basant sur le modèle d'un semi-conducteur de type p (Terenin *et al.*, 1957; Rosenberg, 1961). Plusieurs travaux se sont succédés par la suite, pour vérifier davantage cette propriété. Ainsi, grâce à des mesures courant-tension, on a mis en évidence le caractère rectifiant de la chl_2 à la jonction Al/ chl_2 (Ghosh *et al.*, 1974; Tang et Albrecht, 1975; Fan et Faulkner, 1978; Dodelet *et al.*, 1979). Les mesures des spectres d'actions présent sur des piles ayant la configuration Al/ Chl_2 /(Ag, Au ou Hg) et éclairées d'un côté

ou de l'autre, corroborent la présence d'un contact bloquant au niveau de l'électrode d'aluminium (Tang et Albrecht, 1975). De façon générale, la jonction Al/chl_a a été identifiée comme étant une barrière de Schottky. On a mesuré aussi l'efficacité de conversion de telles piles. Dodelet et ses collaborateurs l'ont évaluée à environ $8 \times 10^{-3}\%$ pour une longueur d'onde égale à 740 nm.

L'interprétation de ce dernier résultat suscite encore beaucoup de controverse chez la communauté scientifique puisque l'on sait que l'efficacité de conversion *in vivo* est de l'ordre de 16%.

Plusieurs auteurs ont attribué ce paradoxe à l'état de surface de l'électrode d'aluminium (Lawrence *et al.*, 1984; Max *et al.*, 1988). En effet, on sait que l'aluminium est un métal facilement oxydable en présence d'eau. Par conséquent, une couche d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) aurait tendance à se former très facilement sur l'électrode d'aluminium, à cause de l'eau servant de sous-phase lorsque l'on y dépose des films moléculaires selon la technique de Langmuir-Blodgett. La couche isolante (Al₂O₃) pourrait non seulement nuire à la qualité de la barrière de Schottky mais aussi augmenter la résistance interne de la pile. Les simulations numériques de Max et ses collaborateurs, basées sur le modèle de résistance-

condensateur en parallèle et tenant compte de la résistivité de la couche isolante expliquent de façon qualitative les mesures capacité-tension (C-V) prises sur le modèle $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{chl}_a/\text{Ag}$. Ces simulations expliquent entre-autre la double pente du graphe $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée. Rappelons qu'aux basses fréquences, la linéarité de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée est une manifestation de la barrière de Schottky.

Dans le présent travail, nous nous servons de la technique de photoconductivité pulsée pour étudier comme mentionné plus haut, les paramètres de transport ainsi que le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans un agrégat de chl_a microcristalline. Selon les résultats obtenus, nous tenterons d'apporter des éléments de réponse permettant de comprendre la faible efficacité de conversion d'énergie *in vitro* par la chl_a en mode photovoltaïque. En effet, le choix d'un modèle de transport approprié aux résultats expérimentaux fournit toute l'information pour déterminer la mobilité d'entraînement et la durée de vie des porteurs de charge. Une analyse judicieuse de tels paramètres devrait justifier, si c'est le cas, la limitation de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par la chl_a . La limitation de conversion pourrait provenir également des processus de photogénération des porteurs de charge. Ce

cas sera abordé aussi. Mentionnons que toute l'analyse mathématique sera basée sur la théorie des bandes (Dodelet *et al*, 1979; Tang et Albrecht, 1975) et l'aspect résistif de la couche d'oxyde ne sera pas considéré.

Dans le prochain chapitre nous aborderons l'aspect théorique de la technique de photoconductivité transitoire.

CHAPITRE II

THEORIE

A. Etude théorique d'un signal transitoire produit par la dérive des porteurs de charge dans un photoconducteur.

2.1 Etude qualitative.

L'absorption de la lumière par un photoconducteur est un processus quantique où des électrons sont amenés à des niveaux d'énergie plus élevée. Lorsque l'énergie lumineuse est supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) du matériau, les électrons et les trous passent, respectivement, dans la bande de conduction (B.C.) et la bande de valence (B.V.). Il en résulte d'ordinaire une augmentation de la conductivité électrique. Cette dernière est d'autant plus élevée que les recombinaisons entre les électrons et les trous sont faibles. Lorsque ces derniers sont libres, leur recombinaison directe est un processus moins probable que la recombinaison indirecte par l'intermédiaire d'états localisés présents dans la bande interdite. Ces états résultent de défauts pouvant être d'origine physique ou chimique, à

titre d'exemple, nous pouvons citer, respectivement, les imperfections du réseau cristallin et les dopants chimiques.

Dans cette section, nous étudierons l'influence de la présence d'états localisés dans la bande interdite sur la réponse produite par la dérive des porteurs de charge dans le cristal. Nous aborderons particulièrement quatre modèles théoriques distincts:

- i. L'absence totale d'états localisés,
- ii. La présence d'une distribution uniforme d'états localisés servant de centres de recombinaison,
- iii. La présence d'une distribution uniforme servant de centres de piégeage,
- iv. La présence simultanée des deux cas précédents.

Dans ce chapitre, nous ne ferons pas de distinction particulière entre les matériaux mono- ou polycristallins et amorphes, ni entre les matériaux organiques ou minéraux. Aussi longtemps que les porteurs excités sont plus mobiles que ceux qui n'ont pas été excités, on peut s'attendre à un photocourant et analyser le résultat en terme de mobilité réelle ou effective des porteurs excités.

Avant d'établir les équations mathématiques régissant la cinétique des porteurs de charge nous allons présenter le diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type p pris entre deux électrodes identiques ayant des fonctions de travail (ϕ_M) inférieures à celle du semi-conducteur (ϕ_S). Cette condition permet ainsi d'obtenir des contacts bloquants (Rhoderick, 1982). Nous définirons aussi tous les paramètres utilisés. Dans la figure 2.1.a, on présente le diagramme énergétique de chacun des matériaux avant de les mettre en contact. On remarque que les électrons se trouvant sur les électrodes métalliques voient un niveau de Fermi plus bas du côté du semi-conducteur. Lorsque l'on met en contact les trois matériaux, les électrons diffusent des électrodes vers le semi-conducteur. Ce courant de diffusion se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre thermodynamique soit établi. Il en résulte une répartition égale de l'énergie de Fermi. Ainsi, il s'établit un champ électrique interne, E_{in} , suffisamment élevé pour retourner vers les électrodes les électrons lancés par agitation thermique (Figure 2.1.b). Ce retour des charges sous l'effet d'un champ électrique donne lieu à un courant dit de conduction régi par la loi d'Ohm. L'équilibre s'établit lorsque le courant de diffusion est égal au courant de conduction. La conséquence finale de ce phénomène est l'ajustement du niveau de Fermi à travers tout l'échantillon et l'apparition de deux barrières dites de

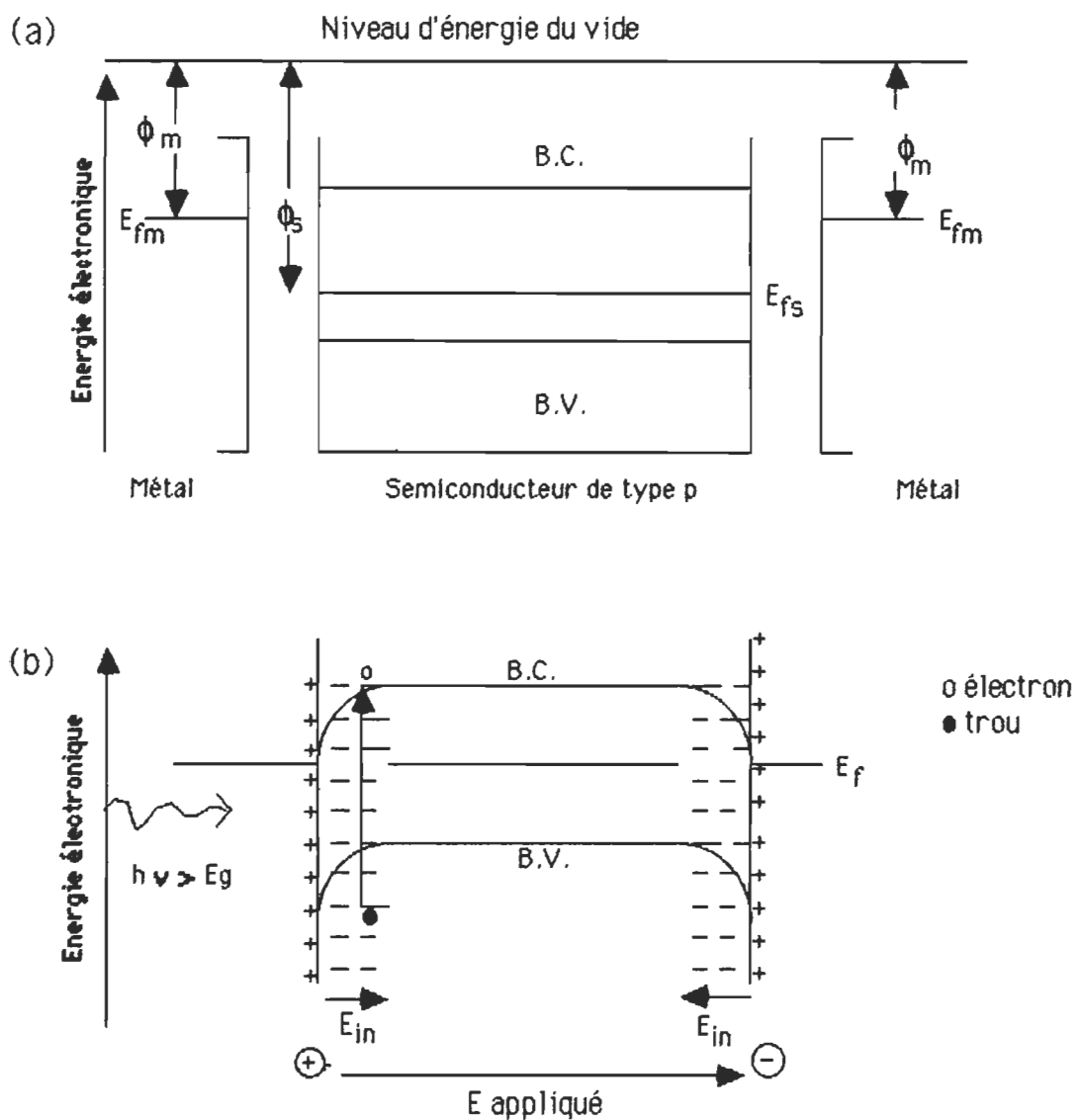


Fig 2.1: Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type p
 (a) avant le contact, (b) après le contact. E_{fm} est le niveau de Fermi du métal, E_{fs} le niveau de Fermi du semi-conducteur et E_f le niveau de Fermi du système à l'équilibre. ϕ_m et ϕ_s sont les fonctions de travail, respectivement du métal et du semi-conducteur.

Schottky au niveau de chacune des deux jonctions (Tang et Albrecht, 1975). Lorsque l'on éclaire le semi-conducteur par une longueur d'onde convenable, il y a création de No paires électron-trou libre. Si l'on applique un champ électrique nous pouvons, selon son orientation, étudier soit le mouvement des porteurs négatifs, soit celui des porteurs positifs. Ces derniers représentent l'intérêt de la présente étude. Pendant leur migration, les porteurs de charge peuvent ou non subir plusieurs événements. Entre-autre, nous pouvons citer les phénomènes de piègeage et de recombinaison dus aux états localisés dans la bande interdite.

Le temps mis par les porteurs de charge pour traverser l'épaisseur (d) de l'échantillon est appelé le temps de transit (T_{tr}). La durée pendant laquelle le porteur de charge a voyagé librement dans sa bande respective depuis sa création jusqu'à un centre recombinant s'appelle la durée de vie (τ_r). Ainsi, dans le cas idéal d'un cristal intrinsèque où les porteurs de charge traverseraient librement la distance d , le temps de transit est inférieur ou égal à la durée de vie.

Lorsque l'on a des états localisés dans la bande interdite comme

indiqué dans la figure 2.2, on dit que le transport est contrôlé par les pièges.

Il est admis selon la théorie des recombinaisons développée par Hall, Shockley et Read, que les niveaux d'énergie très profonds sont souvent des centres recombinants (Hall, 1952; Shockley et Read, 1952). Cependant, les porteurs de charge piégés dans des états peu profonds sont souvent réémis dans leur bande respective après un certain délai. Le temps de séjour du porteur de charge dans le piège¹ est appelé le temps de dépiégeage (τ_d). Finalement, pendant son voyage, un porteur de charge peut être piégé de façon permanente par un piège dit recombinant ou bien subir une succession de piègeage et de dépiégeage par l'intermédiaire de pièges peu profonds. Dans ce dernier cas, le temps moyen entre deux événements de pièges s'appelle le temps de piègeage (τ_p).

2.2 Etude quantitative

Les équations mathématiques développées dans cette section seront basées sur les hypothèses suivantes:

1. Les porteurs de charge sont générés tout près de l'électrode irradiée sur

¹ Il s'agit de pièges peu profonds

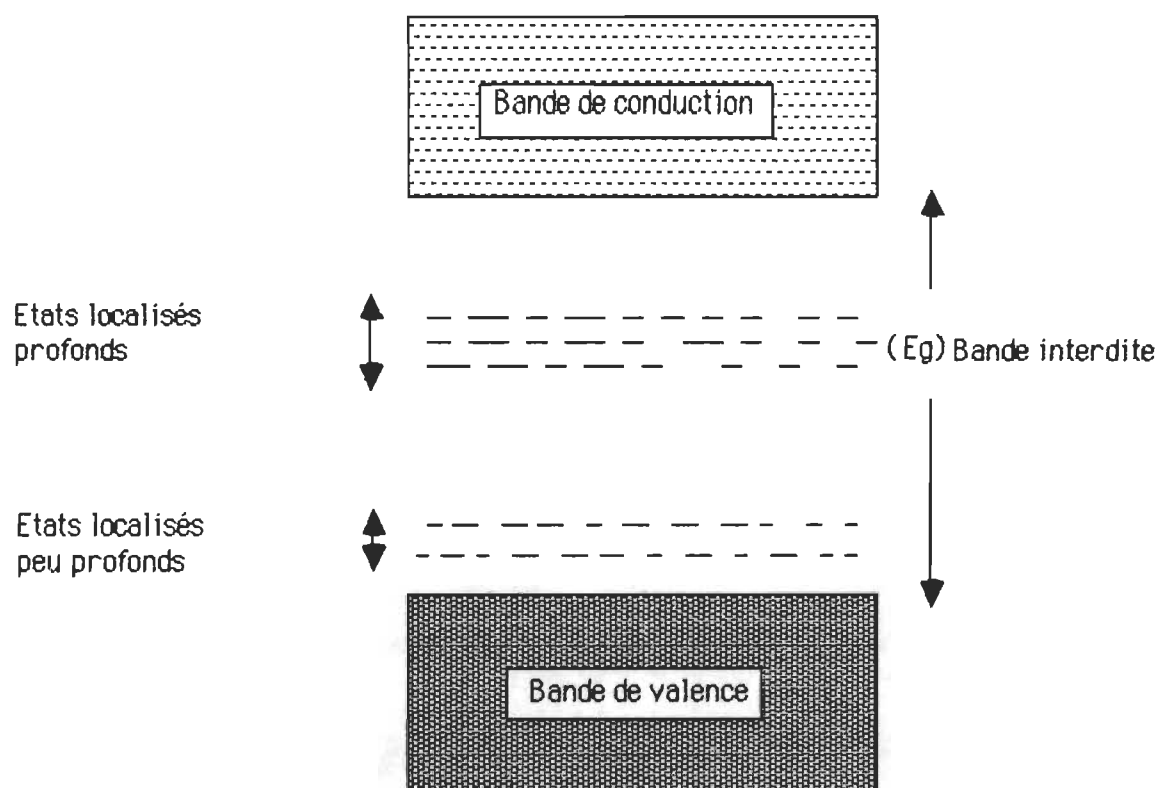


Fig 2.2: Diagramme de bande avec présence d'états localisés pour un semi-conducteur de type p.

une épaisseur, δ , très négligeable par rapport à l'épaisseur, d , de l'échantillon. Pour cela, on se doit d'utiliser une longueur d'onde pour laquelle la lumière sera fortement absorbée et de fabriquer des échantillons suffisamment épais.

ii. La durée de l'excitation lumineuse (t_{ex}) est très courte par rapport au temps de transit.

iii. La nature des contacts de l'échantillon permettent d'avoir un champ électrique uniforme sur tout l'échantillon.

iv. Tous les états localisés sont initialement vides.

v. On considère un seul type de porteurs de charge, soient les porteurs positifs (trous).

vi. Le paquet de charge doit voyager sans subir aucune déformation spatiale. Par conséquent, le courant de diffusion sera négligé.

2.2.1 Cas où il n'y a pas de phénomènes ni de pièges ni de recombinaisons.

La figure 2.3.a illustre la distribution des champs électriques E_1 et E_2 induits par l'excès des porteurs de charge en dérive avec une vitesse v_E . Noter, que Les caractères gras de E_1 et E_2 représentent la notation vectorielle. L'expression mathématique de chacun des champs électriques

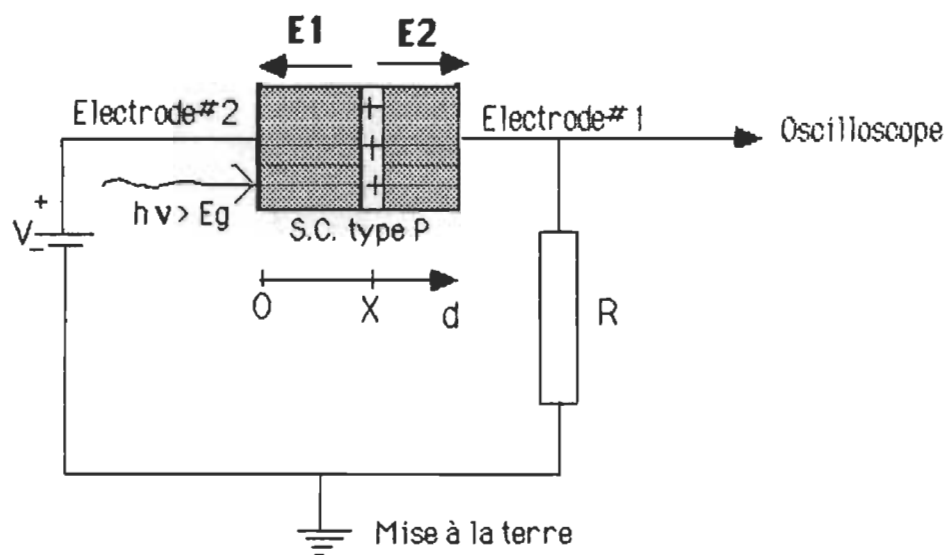


Fig 2.3.a

Circuit permettant de mesurer le courant de déplacement associé à la dérive du paquet de charges Q
 R représente la résistance de charge
 S.C. : semi-conducteur

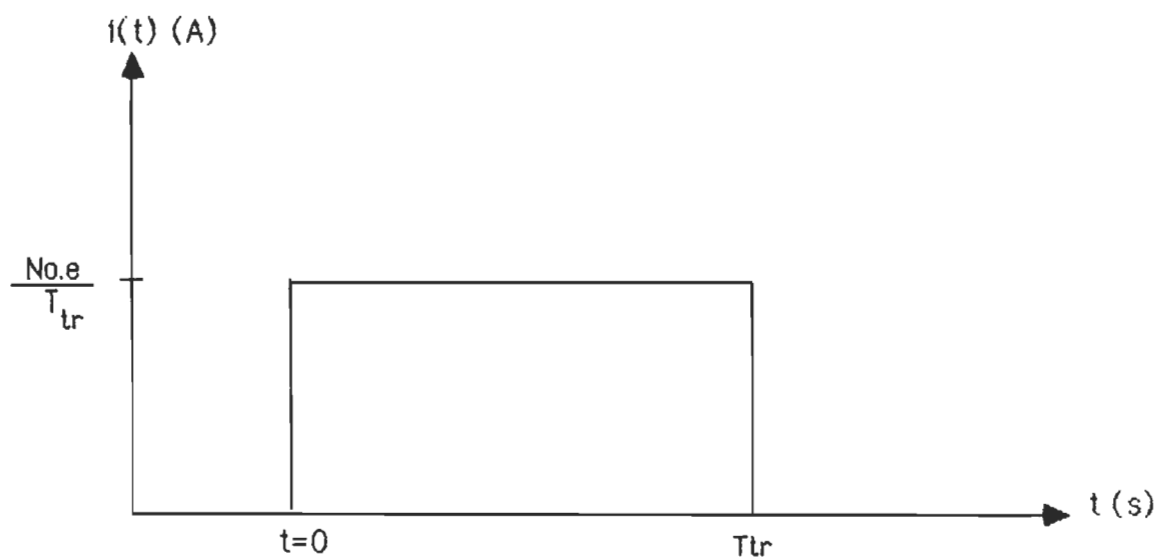


Fig 2.3.b

Réponse en courant du signal

Fig 2.3: Système de mesure et réponse en courant du signal.

E_1 et E_2 peut être déterminée facilement à partir du théorème de Gauss.

On obtient les relations suivantes:

$$E_1 = -\frac{1}{\epsilon A} Q \left(1 - \frac{X}{d}\right) \quad (2.1)$$

$$E_2 = \frac{1}{\epsilon A} Q \frac{X}{d} \quad (2.2)$$

où Q est la charge totale créée près de la deuxième électrode;

A , la surface éclairée de la deuxième électrode;

ϵ , la constante diélectrique de l'échantillon et

X , la distance parcourue après le temps t .

Le courant dû au mouvement du paquet de charges libres s'appelle la densité du courant de conduction. Il est donné par l'expression suivante:

$$j = \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$D(X,t) = \epsilon E(X,t) \quad (2.4)$$

Par conséquent, le courant i est donné par l'expression suivante:

$$i = jA = \epsilon A \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = \epsilon A \frac{\partial E_2(x,t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

Nous pouvons omettre les symboles vectoriels puisque le courant i dû au déplacement des charges positives est dans le même sens que le champ électrique E_2 . En substituant l'expression (2.2) dans (2.5), on obtient:

$$\begin{aligned} i &= \epsilon A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\epsilon A} Q \frac{X}{d} \right) \\ &= \frac{Q}{d} \frac{\partial X}{\partial t} \\ &= \frac{Q}{d} v_E \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\text{où } v_E = \frac{\partial X}{\partial t}$$

v_E représente la vitesse d'entraînement de charges. Si le mouvement du paquet de charges s'effectue de façon uniforme, alors, nous pouvons écrire:

$$d = v_E T_{tr} \quad (2.7)$$

En substituant la relation (2.7) dans l'expression (2.6), nous obtenons:

$$i = \frac{Q}{T_{tr}} \quad (2.8)$$

N_0 étant le nombre de porteurs créés suite à l'excitation lumineuse, on a donc:

$$Q = N_0 q$$

$$\text{d'où } i(t) = \begin{cases} \frac{N_0 q}{T_{tr}} & \text{pour } t \leq T_{tr} \\ 0 & \text{pour } t > T_{tr} \end{cases} \quad (2.9)$$

La figure 2.3.b montre la réponse en courant du signal en fonction du temps (voir page 22).

N.B: Le système de mesure donnant la réponse en courant (figure 2.3.a) doit avoir une constante de temps RC très petite par rapport à T_{tr} .

Pour des raisons pratiques, il est intéressant d'obtenir la réponse

intégrée du signal. La figure 2.4.a montre le circuit électronique effectuant l'intégration du courant $i(t)$ dans le domaine du temps. Le courant sortant de l'échantillon est égal à

$$i(t) = C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} \quad (2.10)$$

où C est la capacité de rétroaction.

La solution de cette équation différentielle, en tenant compte de l'expression (2.9) est:

$$\begin{cases} V(t) = \frac{RN_0 q}{T_{tr}} (1 - e^{-t/RC}) & \text{si } t < T_{tr} \\ V(t) = V_0 e^{T_{tr}/RC} e^{-t/RC} & \text{si } t > T_{tr} \end{cases} \quad (2.11)$$

V_0 est la tension correspondant à la charge maximale. En choisissant la constante RC très grande par rapport à T_{tr} , l'expression précédente devient:

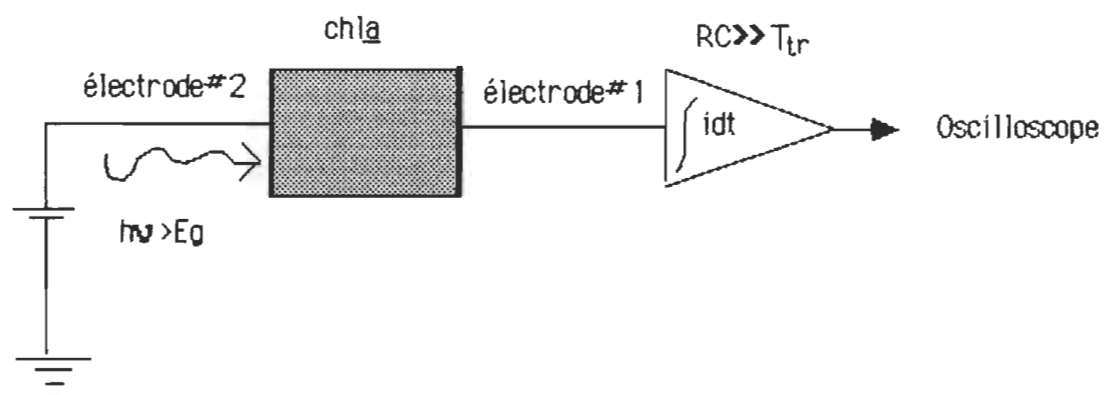


Fig 2.4.a: Intégration du courant

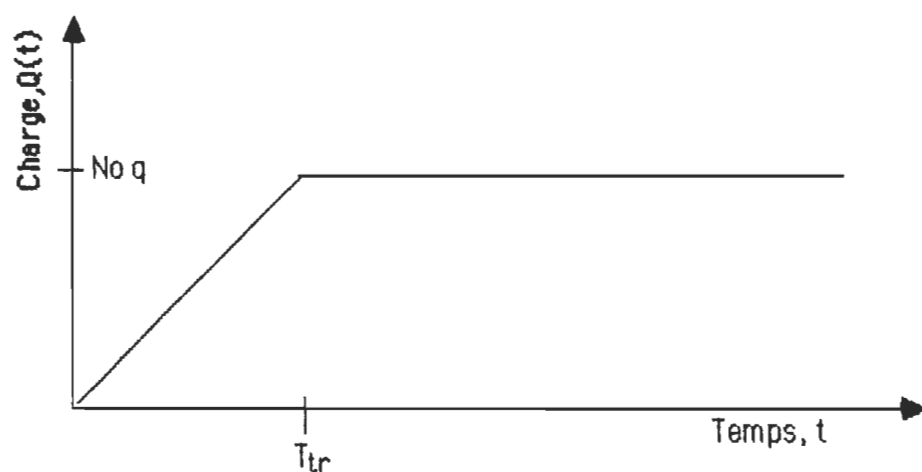


Fig 2.4.b: Réponse temporelle intégrée du courant

Fig 2.4: Réponse temporelle intégrée du courant.

$$\begin{cases} V(t) = \frac{N_0 q}{C T_{tr}} t & \text{si } t < T_{tr} \\ V(t) = \frac{N_0 q}{C} & \text{si } t \geq T_{tr} \end{cases} \quad (2.12)$$

Nous avons d'autre part l'expression suivante:

$$v_E = \mu E \quad \text{d'où} \quad T_{tr} = \frac{d}{\mu E} \quad (2.13)$$

où μ est la mobilité apparente du porteur de charge entraîné par E .

Donc l'expression (2.12) peut s'écrire de cette manière:

$$\begin{cases} V(t) = \frac{N_0 q}{C d} \mu E t & \text{si } t < T_{tr} \\ V(t) = \frac{N_0 q}{C} & \text{si } t \geq T_{tr} \end{cases} \quad (2.14)$$

Ce signal est montré dans la figure 2.4.b. La charge en fonction du temps est donnée tout simplement par l'expression suivante:

$$Q(t) = C V(t) \quad (2.15)$$

2.2.2 Cas où l'on retrouve des phénomènes de piège et de recombinaison.

Tout écart d'un cristal par rapport à l'état strictement intrinsèque fait apparaître des niveaux énergétiques permis aux électrons (ou aux trous), entre la bande de valence et la bande de conduction. Si le cristal est dopé, il apparaît des niveaux d'énergie E_a ou E_d . Dans le premier cas, on dit que le dopant est un accepteur d'électrons et le niveau E_a est situé un peu au-dessus de la bande de valence et dans le second cas, le niveau E_d est situé un peu au-dessous de la bande de conduction, le dopant est dit un donneur d'électrons (Kittel, 1983). Si les atomes (ou molécules) étrangers ne sont ni accepteurs ni donneurs d'électrons, des niveaux d'énergie permis apparaissent également, plus profonds, éloignés à la fois de la bande de valence et la bande de conduction. Les niveaux profonds apparaissent aussi lorsque le réseau cristallin présente des défauts. Une telle situation est présentée à la figure 2.2.

D'après le principe de la conservation de la charge, la cinétique des porteurs de charge en excès peut être formulée selon le système d'équation suivant (Twarowski, 1982):

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} + \sum_i \frac{dN_{pi}}{dt} = G - R \\ \frac{dN_{pi}}{dt} = \frac{n}{\tau_{pi}} - \frac{N_{pi}}{\tau_{di}} \end{cases} \quad (2.16)$$

où n est la densité des porteurs de charge libre

N_{pi} , la densité des porteurs piégés dans les états localisés au niveau i

G , le taux de photogénération des porteurs

R , le taux de recombinaison

τ_{pi} , le temps de piègeage du niveau i

τ_{di} , le temps de dépiégeage du niveau i

dN_p/dt , la variation temporelle des porteurs de charge piégé et

i représente les différents niveaux d'énergie peu profonds présents dans la bande interdite.

Il est clair que la solution de l'équation (2.16) dépend du nombre de niveaux d'énergie présents dans la bande interdite, *a priori* inconnu. Cependant, ce nombre peut être déterminé à partir des données

expérimentales. Dans cette section, nous allons traiter trois cas particuliers. Dans un premier temps, nous allons considérer un seul niveau d'énergie profond ayant la propriété de centre recombinant. Ensuite, nous analyserons le cas d'un niveau de piège peu profond. Nous finirons cette étude en traitant le cas où les deux situations précédentes sont réunies simultanément.

2.2.2.1 Cas d'un seul niveau de centre recombinant.

Lorsque les phénomènes de recombinaison seuls sont présents, i.e: piègeage sans dépiégeage. Le système d'équation (2.16) devient:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = G - R \\ \text{avec } R = \frac{n}{\tau_r} \end{cases} \quad (2.17)$$

$dN_p/dt = 0$ puisque l'on traite seulement d'un niveau d'énergie très profond. Comme il a été mentionné dans les hypothèses de départ, la durée de l'excitation lumineuse est très courte par rapport au temps de transit. Par conséquent, nous pouvons fixer l'origine du temps juste après la création des porteurs de charge. Nous pouvons ainsi poser $G=0$. L'équation (2.17)

devient donc:

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau_r} = 0 \quad (2.18)$$

La solution de cette équation, sachant qu'à $t=0$ on a N_0 porteurs de charge est:

$$Q = nq = N_0 q e^{-t/\tau_r} \quad (2.19)$$

Or:

$$i = \frac{Q}{T_{tr}} \quad (2.8)$$

Donc:

$$\begin{aligned} i &= \frac{N_0 q e^{-t/\tau_r}}{T_{tr}} & \text{si } t \leq T_{tr} \\ &= 0 & \text{si } t > T_{tr} \end{aligned} \quad (2.20)$$

La réponse intégrée de ce signal en négligeant la contribution du courant

résistif est obtenue en résolvant l'équation suivante:

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (2.21)$$

On obtient cette solution:

$$\begin{cases} V(t) = \frac{N_0 q}{C T_{tr}} \tau_r (1 - e^{-t/\tau_r}) & t \leq T_{tr} \\ V(t) = \frac{N_0 q}{C T_{tr}} \tau_r (1 - e^{-(T_{tr}/\tau_r)}) & t > T_{tr} \end{cases} \quad (2.22)$$

La charge est donnée par l'équation (2.15). La figure 2.5, montre la réponse en courant et en tension.

2.2.2.2. Cas d'un niveau de piègeage avec dépiégeage

Un porteur de charge piégé peut être dépiégé par simple agitation thermique. Pour cela, il faut que le niveau des pièges soit proche de la bande de valence, i.e: semi-conducteur de type p. En considérant les mêmes approximations que celles effectuées dans la section précédente, le système d'équation 2.16 devient:

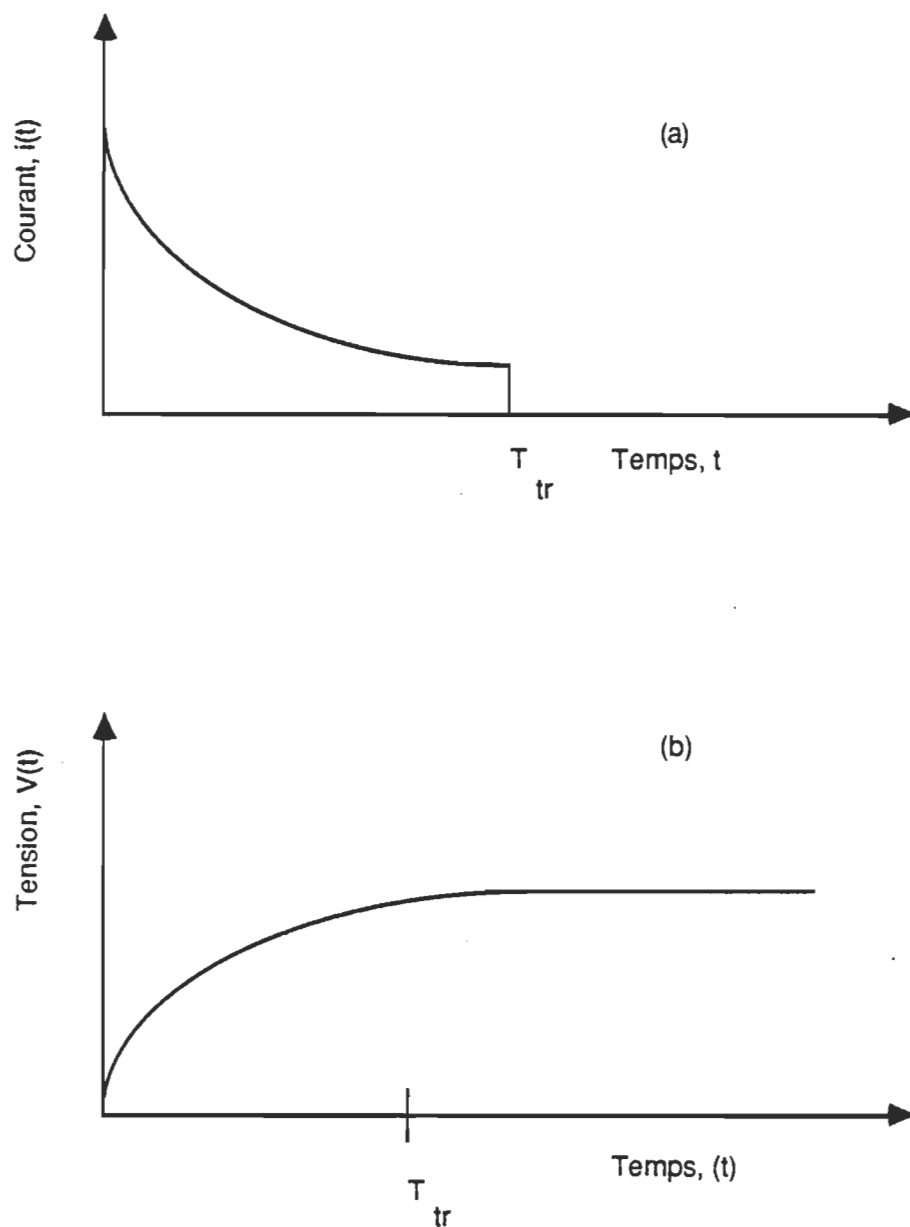


Fig 2.5: Réponse en courant (a), et en tension (b) en cas de piègeage sans dépiégeage.

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} + \frac{dN_p}{dt} = 0 \\ \frac{dN_p}{dt} = \frac{n}{\tau_p} - \frac{N_p}{\tau_d} \end{cases} \quad (2.23)$$

Ceci peut se réduire à l'équation suivante:

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau_p} - \frac{N_p}{\tau_d} = 0 \quad (2.24)$$

Le nombre de charges initialement créées est:

$$N_0 = n + N_p \quad \text{si } t < T_{tr} \quad (2.25)$$

En substituant (2.25) dans (2.24), on obtient l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dn}{dt} + n \left(\frac{\tau_p + \tau_D}{\tau_p \tau_D} \right) = \frac{N_0}{\tau_D} \quad (2.26)$$

La solution de cette équation entre 0 et T_{tr} est donnée par cette expression

$$n(t) = N_0 \frac{\tau_p}{\tau_d + \tau_p} \left[1 + \frac{\tau_d}{\tau_p} \exp\left[t \left(-\frac{\tau_d + \tau_p}{\tau_d \tau_p} \right) \right] \right] \quad (2.27)$$

La réponse en courant est obtenue à l'aide de l'équation (2.8). On obtient:

$$\left\{ \begin{array}{l} i(t) = \frac{N_0 q}{T_{tr}} \frac{\tau_p}{\tau_d + \tau_p} \left[1 + \frac{\tau_d}{\tau_p} \exp\left[t \left(-\frac{\tau_d + \tau_p}{\tau_d \tau_p} \right) \right] \right] \\ \text{avec } t < T_{tr} \end{array} \right. \quad (2.28)$$

La réponse intégrée de ce signal est:

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^{t < T_{tr}} i(t) dt \quad (2.29)$$

La solution de cette intégrale est:

$$\left[\begin{aligned} V(t) &= \frac{N_0 q}{C T_{tr}} \left(\frac{\tau_p}{\tau_p + \tau_d} \right) t + \frac{N_0 q}{T_{tr}} \tau_p \left(\frac{\tau_d}{\tau_d + \tau_p} \right)^2 \left[1 - \exp \left[t \left(-\frac{\tau_d + \tau_p}{\tau_d \tau_p} \right) \right] \right] \\ \text{avec } t &< T_{tr} \end{aligned} \right] \quad (2.30)$$

Il est difficile d'obtenir l'expression analytique du courant ou de la tension pour des temps supérieurs au temps de transit. En effet, les phénomènes de piégeage se poursuivent pendant une certaine période après le temps de transit durant laquelle l'équivalent de l'équation (2.25) est inconnu. Dans une telle situation, l'équation (2.24) ne posséderait pas de solution. Les graphiques correspondants aux expressions (2.28) et (2.30) sont représentés dans la figure 2.6. L'allure des courbes est inconnue après le temps de transit. Cependant, nous savons que le signal continuera de croître jusqu'au moment où tous les porteurs de charge dépiégés arriveront sur l'électrode collectrice.

2.2.2.3 Cas d'un niveau de piégeage avec dépiégeage et d'un niveau de centres recombinants

Lorsque les porteurs de charge sont soumis aux contraintes de pièges

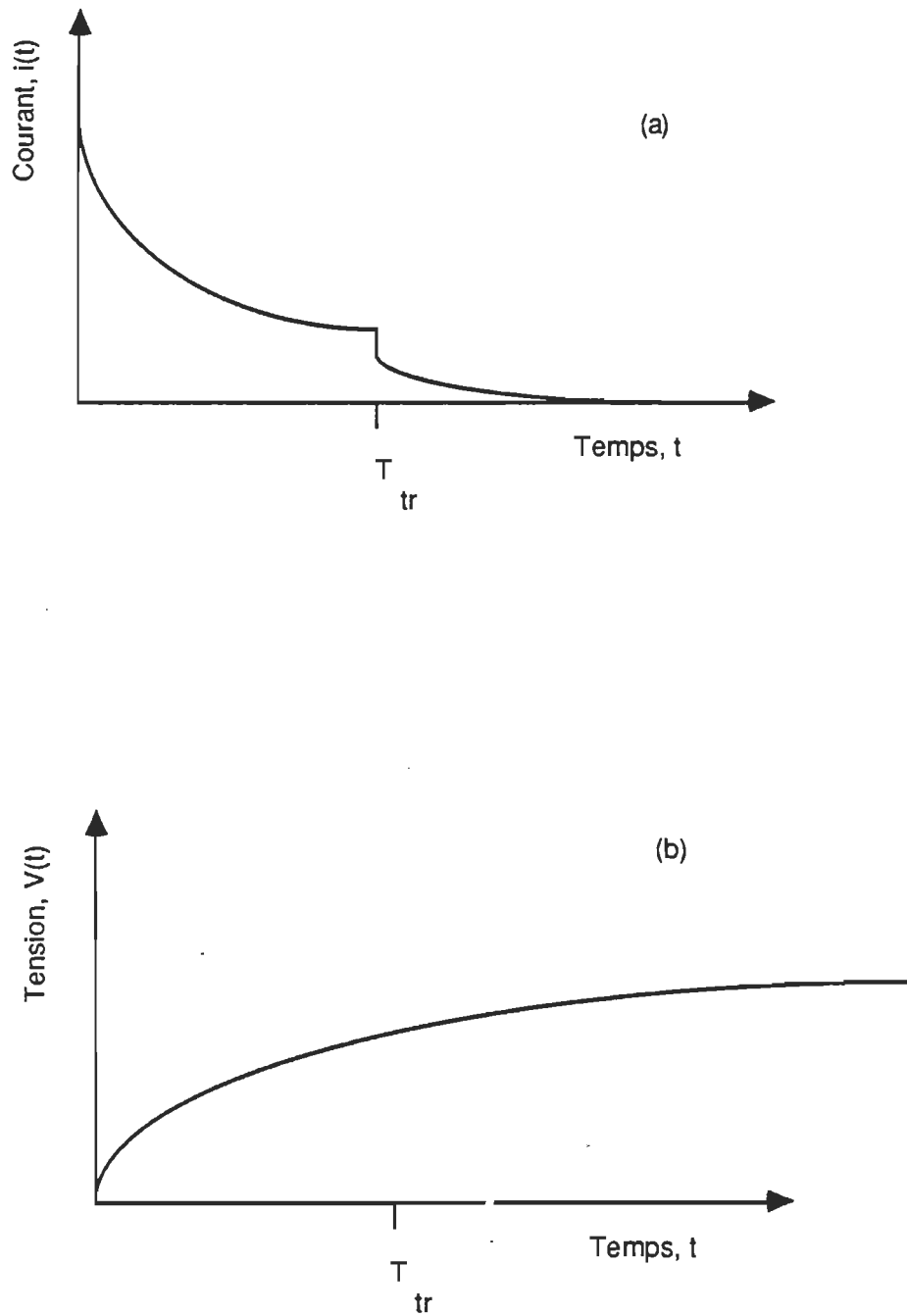


Fig 2.6: Variation temporelle en courant (a), et en tension (b) en cas de piègeage avec dépiégeage.

peu profonds ainsi qu'aux phénomènes de recombinaison, le système d'équation (2.16) s'écrit de la manière suivante:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} + \frac{dN_p}{dt} = -\frac{n}{\tau_r} \\ \frac{dN_p}{dt} = \frac{n}{\tau_p} - \frac{N_p}{\tau_d} \end{cases} \quad (2.31)$$

L'expression précédente est un système d'équations différentielles couplées du premier ordre. Une des méthodes pour résoudre ce système est d'utiliser la transformée de Laplace. On obtient les solutions suivantes:

$$n(t) = A_1 e^{B_+ t} + A_2 e^{B_- t} \quad (2.32)$$

où:

$$N(t) = A_3 e^{B_+ t} + A_4 e^{B_- t} \quad (2.33)$$

$$A_1 = \frac{N_0(B_+ + K_d)}{B_+ - B_-}, \quad A_2 = \frac{N_0(B_- + K_d)}{B_- - B_+}$$

$$A_3 = \frac{N_0 K_p}{B_+ - B_-}, \quad A_4 = -A_3$$

$$B_{\pm} = -\frac{1}{2}K(1 \pm (1 - 4\frac{K_D K_r}{K^2})^{1/2})$$

$$K = K_D + K_p + K_r \quad (2.34)$$

$$K_D = \frac{1}{\tau_D} \quad K_p = \frac{1}{\tau_p} \quad K_r = \frac{1}{\tau_r} \quad (2.35)$$

K_i représente la probabilité qu'un évènement se produise, et K est la probabilité qu'au moins un des phénomènes i se produise.

Le courant résultant de la dérive de la distribution de charges donnée par l'expression (2.32) est:

$$i(t) = \frac{q}{T_{tr}} A_1 e^{B_+ t} + \frac{q}{T_{tr}} A_2 e^{B_- t} \quad (2.36)$$

Le courant est donc une superposition de deux exponentielles ayant deux constantes de temps différentes. Soient $1/B_+$ et $1/B_-$.

La réponse en voltage est donnée par:

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^{t < T_{tr}} i(t) dt$$

$$V(t) = \left[\frac{qA_1}{CT_{tr}B_+} e^{B_+ t} \right]_0^t + \left[\frac{qA_2}{CT_{tr}B_-} e^{B_- t} \right]_0^t$$

$$V(t) = \frac{qA_1}{CT_{tr}B_+} e^{B_+ t} + \frac{qA_2}{CT_{tr}B_-} e^{B_- t} - \frac{qA_1}{CT_{tr}B_+} - \frac{qA_2}{CT_{tr}B_-} \quad (2.37)$$

avec $t < T_{tr}$

Noter que l'équation (2.32) est une généralisation des équations (2.17) et (2.23). En effet, en prenant la limite $k_r = 0$, nous obtenons le cas de

piégeage avec dépiégeage, et en prenant $k_d = k_p = 0$, nous retrouvons le cas de piégeage sans dépiégeage.

B. Processus de photogénération des porteurs de charge dans un semi-conducteur moléculaire

Il existe différentes façons de créer des porteurs de charge à l'aide de la lumière dans les photoconducteurs. Nous pouvons citer l'injection à partir d'une électrode, la production directe de paires électron-trou (dans le cas des solides cristallins) ou encore, via les excitons. Il est admis dans le cas des semi-conducteurs organiques que les porteurs de charge sont créés via les excitons. En effet, après une impulsion lumineuse d'énergie convenable, les molécules exposées à l'irradiation passent dans un état excité (dans cette étude seul le premier état singulet, S_1 , sera considéré). Ainsi, l'électron se trouvant dans l'état S_1 est encore fortement lié à sa vacance par la force électrostatique. L'exciton ainsi formé, peut se recombiner juste après sa formation en émettant soit de la chaleur, soit de la fluorescence. L'exciton peut aussi être transféré vers d'autres molécules et pendant son trajet, il peut se recombiner de la manière décrite plus haut ou se dissocier en libérant l'électron et le trou.

La figure 2.7 inspiré d'un article de Popovic illustre les différentes étapes entre l'absorption de la lumière et la création des porteurs de charge (Popovic, 1983). Les données expérimentales montrent que la probabilité de dissociation des excitons dépend du champ électrique appliqué. En effet, nous avons constaté d'après la technique de photoconductivité transitoire appliquée à la CH_3I , que la charge augmente lorsque le champ électrique externe croît.

Il existe différentes théories pouvant expliquer la dépendance de la dissociation d'un exciton en fonction du champ électrique appliqué. Les plus connues sont les suivantes: l'émission de Schottky, la théorie de Poole-Frenkel, la théorie d'Onsager (Chamberlain, 1983). Après avoir analysé les résultats expérimentaux, nous avons trouvé que la théorie d'Onsager était la plus adéquate pour interpréter les résultats obtenus. La théorie d'Onsager a été développée par Lars Onsager en 1934. La problématique posée était l'étude de l'effet d'un champ électrique externe sur la dissociation des paires d'ions dans un milieu électrolytique. On a étudié alors, l'équation du mouvement Brownien d'une particule lorsqu'elle est sous l'influence combinée d'un champ coulombien et d'un champ électrique uniforme externe.

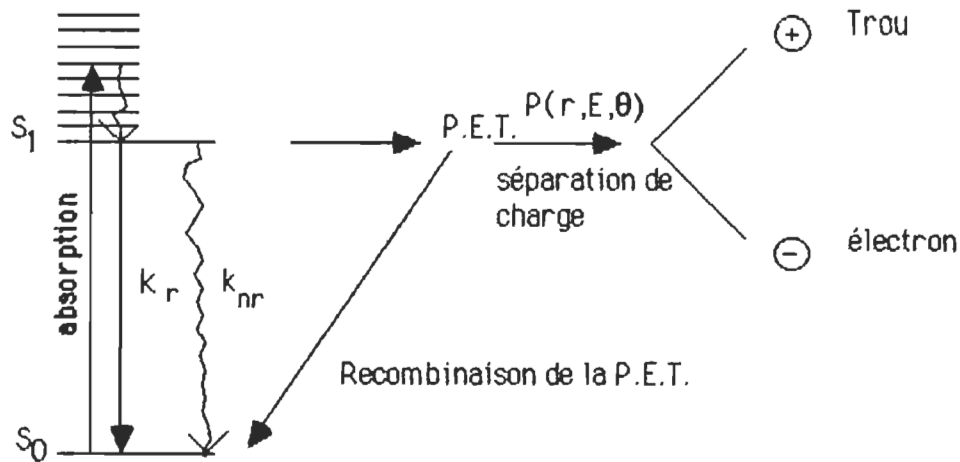


Fig 2.7: Représentation schématique du modèle excitonique de génération des charges. $P(r, E, \theta)$ est la probabilité de séparation de la paire électron-trou.

P.E.T: paire électron-trou., k_r : probabilité de recombinaisons radiatives,
 k_{nr} : probabilité de recombinaisons non radiatives.

Le mécanisme d'Onsager a déjà été appliqué avec beaucoup de succès dans le cas de plusieurs matériaux minéraux et organiques à faible mobilité tels, le sélénium amorphe (Pal et Enck, 1975), la phthalocyanine (Twarowski, 1982), l'anthracène (Batt et Braun, 1967; Chance et Braun, 1976), le naphthalène (Joshi et Costillo, 1977), le poly(N-vinyl-carbazole) (Pfister et Williams, 1974) et le poly(9,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadyne) (Lochner *et al.*, 1981).

À la prochaine section, nous établirons les grandes lignes concernant la formulation mathématique de la théorie d'Onsager.

2.1 Formulation mathématique de la théorie d'Onsager.

La théorie d'Onsager a été établie initialement pour étudier la dissociation d'une paire d'ions selon une séparation de type $A^+B^- \rightarrow A^+ + B^-$ lorsque ces derniers interagissent selon l'attraction coulombienne dans un champ électrique externe. Dans une telle situation, le problème se réduit à la résolution de l'équation du mouvement Brownien d'une particule sous l'effet combiné d'un champ électrique externe et du potentiel coulombien. L'équation du mouvement Brownien pour une fonction f de distribution des positions spatiales des particules s'écrit de la manière suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{q} (\mu_1 + \mu_2) \operatorname{div}(e^{-u/kT} \operatorname{grad} f e^{u/kT}) \quad (2.38)$$

où μ_1 et μ_2 représentent les mobilités des charges, u est le potentiel coulombien modifié par le champ électrique, q est la charge électronique, k , la constante de Boltzmann et T la température absolue. En coordonnée polaires, u est donné par la relation suivante:

$$u = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - qEr \cos \theta \quad (2.39)$$

où r représente la distance séparant la charge positive de la charge négative, θ est l'angle entre le champ électrique appliqué et le vecteur directeur joignant les deux charges et ϵ est la constante diélectrique du milieu.

Lorsque le régime est stationnaire et que l'on considère un milieu semi-infini dont la source se situe à l'origine et les puits à $r=\infty$, on démontre que la probabilité d'ionisation croît en fonction du champ électrique appliqué par la quantité donnée par le rapport suivant:

$$\frac{K(E)}{K(0)} = \frac{j_1(\beta\sqrt{E}/kT)}{0.51(\beta\sqrt{E}/kT)} \quad (2.40)$$

$$\text{où } \beta = \sqrt{\frac{q^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}}$$

j_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, $K(E)$ est la constante de dissociation en fonction du champ électrique. On rappelle que la fonction de Bessel d'ordre p est donnée par la relation suivante (Derrick et Grosman, 1981),

$$j_p(x) = \left|\frac{x}{2}\right|^p \sum_0^{\infty} (-1)^n \frac{(x/2)^{2n}}{n! \Gamma(p+n+1)} \quad \text{où } x \neq 0 \quad (2.41)$$

Dans le cas général où la source est située en un point quelconque de coordonnées (r, θ) en supposant que les puits sont situés à l'origine et la source à l'infini, on démontre que la probabilité $p(r, \theta, E)$ qu'une paire d'ions séparés par la distance r et formant un angle θ avec la direction du champ électrique E soit dissociée, est donnée par la relation suivante (Pai et

Enck, 1975; Geacintov et Pope, 1971).

$$p(r, \theta, E) = e^{-A} e^{-B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{n+m}}{(m+n)!} \quad (2.42)$$

où:

$$A = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 kTr} \quad \text{et} \quad B = \frac{qEr}{2kT} (1 + \cos \theta) \quad (2.43)$$

En supposant que ϕ_0 représente l'efficacité de production des paires d'ions par photon absorbé, et $g(r, \theta)$, la distribution spatiale de séparation entre les ions de chaque paire, alors, l'efficacité de génération d'ions libres est donnée par:

$$\phi(E) = \phi_0 \int p(r, \theta, E) g(r, \theta) dr \quad (2.44)$$

On considère que ϕ_0 est indépendant de E. Batt et ses collaborateurs (1968) ont résolu cette équation en approximant la fonction $g(r, \theta)$ par la

distribution de delta de Dirac, soit:

$$g(r, \theta) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r - r_0) \quad (2.45)$$

où r_0 est la distance initiale séparant les deux charges formant la paire d'ions. En effectuant l'intégration de l'équation (2.44) on obtient l'expression donnant l'efficacité de génération de charge libre, soit:

$$\phi(r_0, E) = \phi_0 \frac{kT}{qEr_0} e^{-A} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - e^{-qEr_0/kT} \sum_{j=0}^{m+n} \left(\frac{qEr_0}{kT} \right)^j \frac{1}{j!} \right] \quad (2.46)$$

Nous pouvons réécrire cette équation de la manière suivante :

$$\phi = \phi_0 \frac{kT}{qEr_0} e^{-A} e^{-qEr_0/kT} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n+m+j}^{\infty} \left(\frac{qEr_0}{kT} \right)^j \frac{1}{j!} \quad (2.47)$$

où:

$$A = q^2 / 4\pi\epsilon_0 kT r_0$$

Si l'on définit la distance critique $r_c(T)$ comme étant la distance pour

laquelle l'énergie coulombienne est égale à kT , alors,

$$r_c(T) = q^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT \quad (2.48)$$

Ainsi, les premiers termes de l'équation (2.47), peuvent s'écrire de cette manière:

$$\phi(r_o, E) = \phi_o e^{-r_c(T)/r_o} \left[1 + \left(\frac{q}{kT}\right) \frac{1}{2!} r_c E + \left(\frac{q}{kT}\right)^2 \frac{1}{3!} r_c \left(\frac{1}{2} r_c - r_o\right) E^2 + \dots \right] \quad (2.49)$$

Lorsque le champ électrique est faible, l'efficacité de génération de charge libre (d'ordinaire, appelée rendement quantique) devient tout simplement:

$$\phi = \phi_o e^{-r_c/r_o} (1 + qr_c E / 2kT) \quad (2.50)$$

Le rendement quantique nous informe donc sur le nombre de charges photogénérées. En supposant que ces porteurs voyagent sur une distance d selon le mode de transport de pièges profonds (2.2.1), il devient facile de vérifier la validité de la théorie d'Onsager. Ainsi, d'après l'équation (2.17)

on a:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_r} \quad (2.17)$$

En intégrant cette équation de zéro à l'infini, on obtient:

$$\int_0^{\infty} dn = \int_0^{\infty} G dt - \int_0^{\infty} \frac{n}{\tau_r} dt \quad (2.51)$$

$$n(\infty) - n(0) = \int_0^{\infty} G dt - \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} n dt \quad (2.52)$$

En pratique, les porteurs sont créés seulement après l'impulsion lumineuse et disparaissent quelques instants plus tard (égal au temps de transit). Alors, on peut admettre que $n(0)=n(\infty)=0$ et remplacer $t=\infty$ par $t=T_{tr}$. Par conséquent on a:

$$\int_0^{T_{tr}} G dt = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{T_{tr}} n dt \quad (2.53)$$

Connaissant le nombre de photons I_0 atteignant l'échantillon d'une part, et le rendement quantique d'autre part, l'intégrale précédente devient:

$$\int_0^{\tau_r} n \, dt = \tau_r \left[\frac{I_0 \phi}{d A} \right] \quad (2.54)$$

où A est l'aire irradiée et d , l'épaisseur de l'échantillon. Or la densité du photocourant mesuré à partir de l'électrode (conducteur métallique) peut toujours être représentée par la loi d'Ohm (Kirby et Paul, 1984; Street, 1985):

$$j = \sigma E \quad (2.55)$$

Où:

$$\sigma = qn\mu \quad (2.56)$$

En substituant (2.56) et (2.55) dans (2.54) on obtient:

$$\int_0^{\tau_r} j \, dt = \frac{I_0 q \mu \tau_r \phi}{A d} E \quad (2.57)$$

D'autre part, on sait que le courant est:

$$I = jA = dq/dt \quad (2.58)$$

En remplaçant (2.58) dans (2.57) on obtient:

$$Q = \frac{I q \mu \tau \phi}{d} E \quad (2.59)$$

Où Q représente la charge maximale mesurée sur la deuxième électrode. On se rappelle que cette quantité est donnée à une constante C près par la relation (2.22) lorsque $t > T_{tr}$. En substituant (2.50) dans (2.59), on obtient:

$$\frac{V(T_{tr})}{E} = \frac{I \phi q \mu \tau}{Cd} e^{-r_c/r_0} \left(1 + \frac{qr_c E}{2kT}\right) \quad (2.60)$$

Ainsi, cette équation prédit une relation linéaire entre la tension maximale du signal mesuré, divisé par le champ électrique appliqué $V(T_{tr})/E$ en fonction du champ électrique E. La pente de cette droite divisée par la valeur du point à l'origine donne la quantité $qr_c/2kT$. A partir de cette dernière, nous pouvons déterminer facilement la valeur de

r_c . Ce paramètre représente donc un moyen quantitatif pour tester la validité de la théorie d'Onsager. On se rappelle que r_c est donné par la relation (2.48).

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

3.1 Préparation des échantillons

Le matériel utilisé est la chlorophylle a (chla). Elle nous a été fournie par la compagnie Sigma, St. Louis, MO, USA, et elle est livrée sous atmosphère d'argon dans une ampoule scellée. Nous avons aussi extrait et purifié la chla à partir d'une algue appelée Anacystis nidulans selon la méthode de Strain et Svec (1975).

Le solvant utilisé est l'iso-octane pur à 99%, fourni par la firme Fischer Scientific, Montréal, Canada (Diawara, 1988). De plus, ce solvant fut toujours distillé au moins une fois sur une colonne vigreux avant utilisation. On procède à la préparation de la solution de la manière suivante: dans un ballon jaugé de volume convenable, on dissout la chla dans l'iso-octane selon la proportion d'un milligramme de chla pour environ cinq millilitres de solvant. Ensuite, on plonge le ballon dans un bain à ultra-sons pendant environ une heure. La température du bain est

maintenue à une température de l'ordre de 10°C en y mettant continuellement de la glace. La solution est jugée convenable pour l'électrodéposition lorsqu'elle est homogène et que l'absorbance à 750 nm (forme microcristalline de la chl_a) est suffisamment significative par rapport à l'absorbance à 660 nm (forme monomérique de la chl_a). Généralement, il faut obtenir un rapport au moins supérieur à cinq entre les deux absorbances.

Sur une lamelle de microscope nettoyée selon une procédure bien établie, on évapore sous vide (10^{-6} Torr) une première électrode d'aluminium ayant une transparence d'environ 25%. L'évaporateur utilisé à cette fin est de type "sputtering" et le modèle utilisé est la Denton DV-502A de la compagnie Denton Vacuum, Inc. La solution de chl_a préparée auparavant est ensuite électrodéposée selon une technique légèrement différente de celle mise au point par Tang et Albrecht (Tang et Albrecht, 1974). Rappelons que ces auteurs ont découvert que la chl_a microcristalline était chargée positivement lorsqu'elle est dissoute dans le solvant organique 3-méthyl pentane. La technique d'électrodéposition devient donc applicable.

La figure 3.1 montre une cellule d'électrodéposition verticale. Ce genre

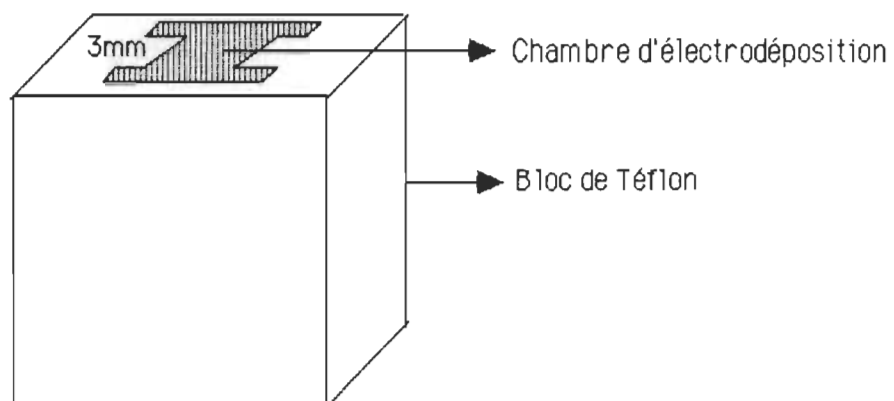


Fig 3.1: Cellule d'électrodéposition verticale.

de cellule s'accommode bien pour déposer des films relativement minces. L'épaisseur maximale que nous avons réussi à obtenir est d'environ $0.2\ \mu\text{m}$. Cette épaisseur est malheureusement très faible pour faire des mesures à l'aide de la technique de photoconductivité pulsée. Suite à cet inconvénient, nous avons conçu une cellule horizontale où la solution est renouvelée de façon continue après chaque électrodéposition. Le montage expérimental est montré dans la figure 3.2. La solution de CH_3I est introduite à l'aide d'une seringue reliée à la chambre d'électrodéposition par l'intermédiaire d'un tuyau de téflon. Une fois la chambre remplie (i.e la solution déborde dans le tuyau de sortie), on applique instantanément un champ électrique de $3 \times 10^5\ \text{V/m}$ de telle sorte que l'électrode d'aluminium représente la cathode, alors que l'anode est représentée par une électrode d'acier inoxydable. Le champ électrique est ensuite maintenu constant durant un laps de temps de trois à cinq minutes.

Pour renouveler la solution, on enlève le champ électrique appliqué et on déconnecte le tuyau relié à la seringue. Ainsi, la quantité de solution restante dans le tuyau d'entrée pénètre à l'intérieur de la cellule à l'aide de la pression atmosphérique et l'équivalent de ce même volume est évacué

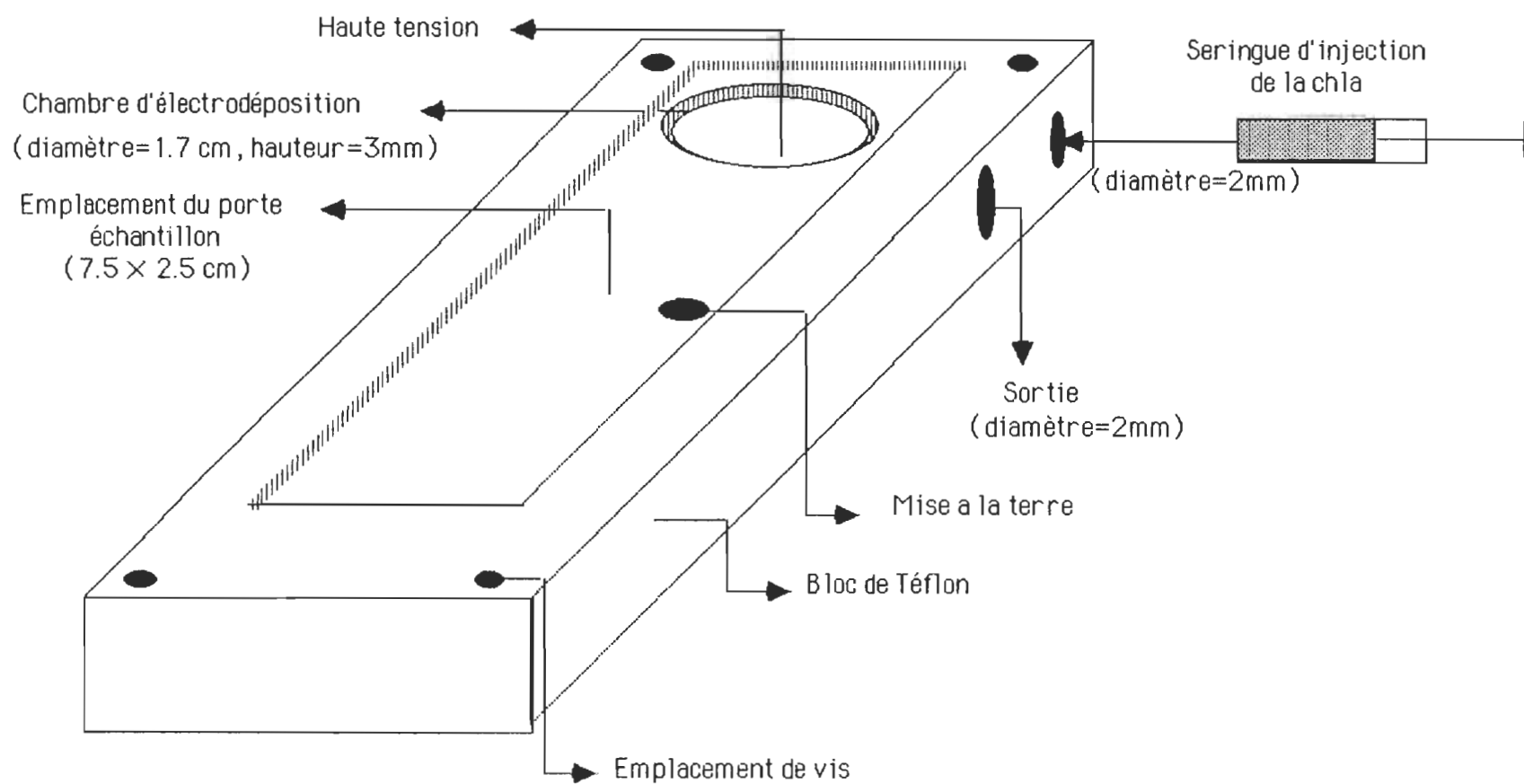


Fig 3.2: Cellule d'électrodéposition horizontale. Vue de dessus

par le tuyau de sortie. Une nouvelle solution est à nouveau introduite, puis on applique le champ électrique. On augmente la tension appliquée à chaque fois que l'on introduit une nouvelle solution de CH_3I en vue de compenser la chute de tension qui s'effectue au niveau du film de CH_3I . Dans notre cas, nous avons utilisé une source de tension allant jusqu'à 1.5 kV. Le modèle que nous avons utilisé est conçu par Atomic Instrument Company. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la solution évacuée ne contienne presque plus de CH_3I microcristalline. Cette dernière étape est vérifiée à l'aide du spectre d'absorption. Cette technique d'électrodéposition nous permet d'obtenir non seulement l'épaisseur désirée, mais aussi des films très homogène.

La deuxième électrode d'aluminium est évaporée par la suite, dans les mêmes conditions que la première. On obtient ainsi une cellule ayant la configuration $\text{Al}/\text{CH}_3\text{I}/\text{Al}$. Le choix de ce système est fait dans le but d'avoir des contacts bloquants. Ceci, afin d'éliminer l'injection de charges à partir des électrodes en évitant ainsi, toute accumulation de charges d'espace dans la masse "BULK" de la CH_3I . Une représentation schématique de notre échantillon est illustrée dans la figure 3.3.

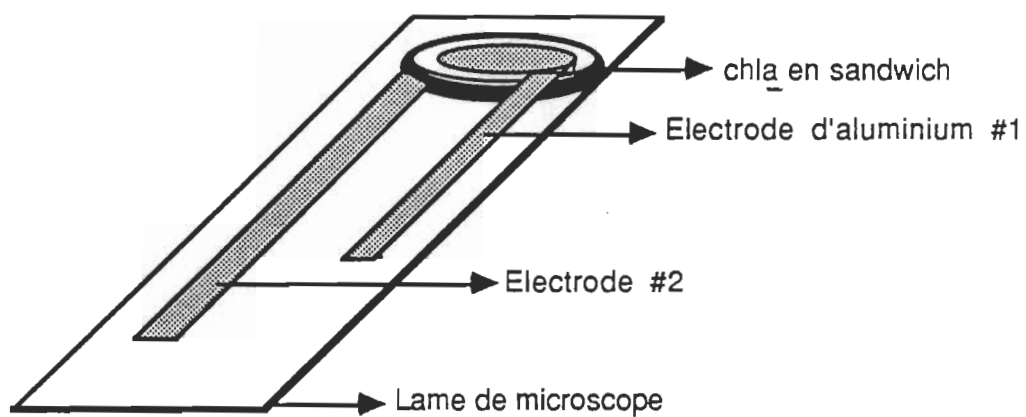


Fig 3.3: Illustration de l'échantillon utilisé.

3.2 Mesure de l'épaisseur du film.

L'épaisseur du film est déterminée à partir des mesures de capacité. Nous avons utilisé pour cette fin, un pont de capacité hautement précis mis au point au centre de recherche. En effet, nous savons qu'à haute fréquence (1 à 50 kHz), nous pouvons mesurer la capacité géométrique d'une cellule photovoltaïque. Or, connaissant la constante diélectrique du milieu utilisé, nous pouvons déterminer l'épaisseur existant entre les deux électrodes selon la formule suivante:

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{C} \quad (3.1)$$

Où d est l'épaisseur entre les deux électrodes,

ϵ_0 , la permittivité diélectrique du vide,

ϵ , la constante diélectrique du milieu,

A , l'air du condensateur et C la capacité

3.3 Système de mesure.

Le système de mesure comporte un laser à colorant et un circuit électronique permettant de mesurer la charge. Le laser à colorant (modèle LN 1000) a été fourni par la compagnie Photochemical Research Associates, Inc, Ontario, Canada. Il présente des caractéristiques parfaitement compatibles à nos mesures. En effet, il génère des impulsions lumineuses intenses et de durées se situant dans le domaine de la picoseconde ($t_{ex} = 800$ ps), ce qui est très court par rapport au temps de transit ($T_{tr} =$ quelques millisecondes). De plus, il offre une gamme spectrale allant de l'ultra-violet jusqu'au rouge lointain. Dans notre cas, nous avons utilisé un colorant donnant une impulsion lumineuse de longueur d'onde égale à 750 nm correspondant au maximum d'absorption de la chla microcristalline.

Après une impulsion lumineuse et en présence d'un champ électrique E_0 fourni par une source de tension (Hewlett Packard, 6116A DC Power Supply) et orienté comme indiqué dans la figure 2.3, la dérive des porteurs de charge crée un courant induit sur la deuxième électrode. Nous pouvons enregistrer ce courant de façon directe à l'aide d'un amplificateur de

courant ou bien l'obtenir sous forme de charge en utilisant un intégrateur de courant. Nous avons opté pour la mesure de la charge car comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la forme du signal offre un aspect pratique et précis dans la détermination du temps de transit. Finalement, mentionnons que les mesures sont effectuées à température ambiante, soit $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

La figure 3.4 illustre le système de mesure y compris le circuit électronique. On y distingue deux composantes principales. La composante (1), formée d'une résistance et d'un condensateur, est optionnelle, elle est utilisée dans le but d'éliminer le courant à l'obscurité dû probablement à l'agitation thermique. Les valeurs de la résistance R et du condensateur $C2$ sont choisies de telle sorte que le courant statique (courant à l'obscurité) circule continuellement dans la résistance, alors que le courant transitoire passe dans le condensateur $C2$. La composante (2) est l'intégrateur de courant fabriqué grâce à un amplificateur opérationnel de type LF351 alimenté de façon continue à l'aide de batteries rechargeables. La tension d'alimentation est maintenue à $\pm 5\text{V}$ grâce à un régulateur de tension. Le signal à la sortie de l'intégrateur est mesuré sous forme de tension, notée

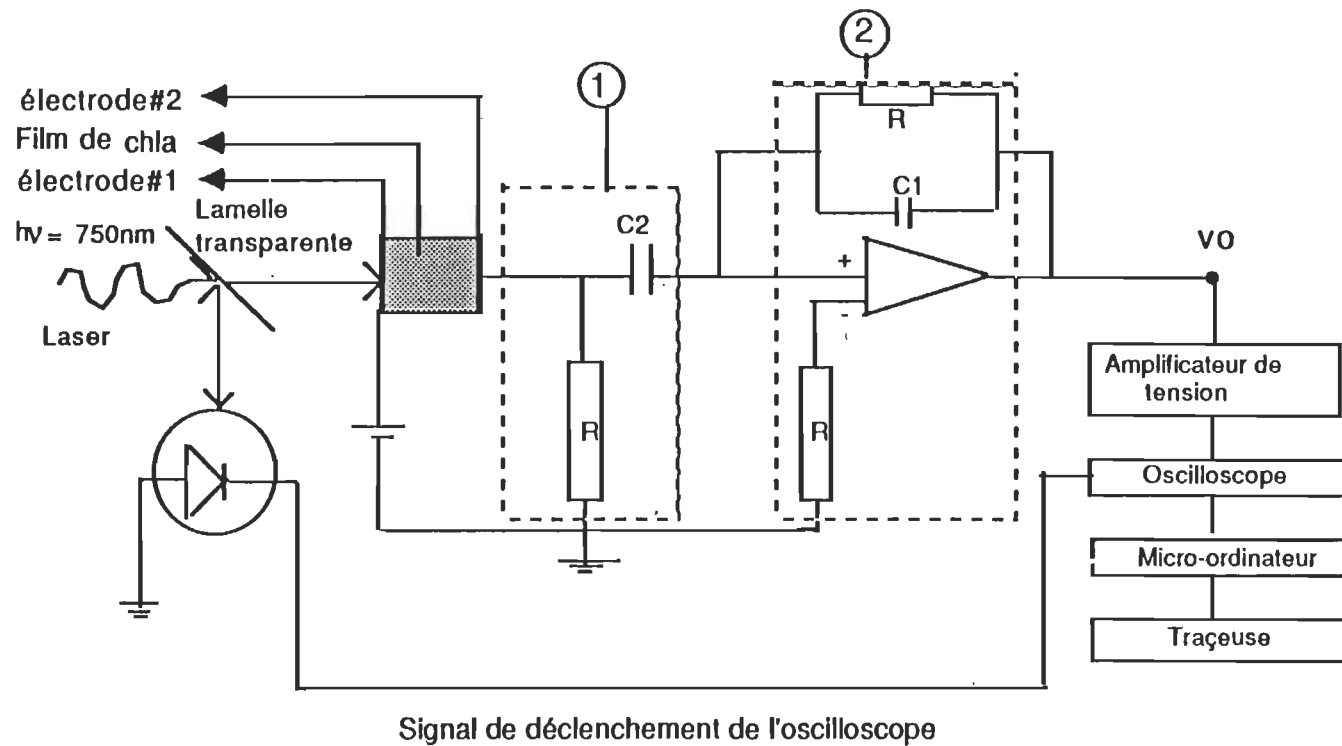


Fig 3.4: Système de mesure.

- ① Filtre permettant de supprimer le courant à l'obscurité
- ② Intégrateur de courant $RC = 220\text{ ms}$

$R = 22\text{M}\Omega$
 $C1 = 10\text{ nF}$
 $C2 = 10\text{ }\mu\text{F}$

V_0 , qui est ensuite amplifiée et envoyée à l'oscilloscope pour finalement être transférée au micro-ordinateur. L'amplificateur de tension utilisé est de type LM318p dont le gain est égal à 150. L'oscilloscope utilisé est le modèle PM3315 de la compagnie Philips. Il possède une résistance et une capacité d'entrée équivalent, respectivement, à $1M\Omega$ et 25 pf. Le temps de réponse est de 125 MHz. Le déclenchement de l'oscilloscope est effectué à l'aide d'une photodiode située entre le laser et l'échantillon. Le micro-ordinateur utilisé est un Apple II plus. L'acquisition des données a été effectuée à l'aide de la carte GPIB.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus concernant l'étude de la chlorophylle a microcristalline. Pour se faire, nous effectuerons un processus en deux étapes. Dans un premier temps, nous préciserons les conditions de fabrication des échantillons et, dans un deuxième temps nous présenterons les résultats obtenus à l'aide de la technique de photoconductivité pulsée. Les résultats expérimentaux seront discutés à la lumière des modèles théoriques développés dans le chapitre 2

4.1 Propriétés spectroscopiques de la chlorophylle a

Sur la figure 4.1, nous pouvons voir le spectre d'absorption d'une solution de chlorophylle a microcristalline (chla) dans l'iso-octane. On y distingue particulièrement deux pics importants dans l'intervalle d'énergie situé entre 600 nm et 900 nm: 750 nm et 660 nm. Le rapport de leur intensité correspondante est d'environ cinq. Nous avons remarqué qu'à l'occasion, ce rapport augmentait au fur et à mesure que le temps de

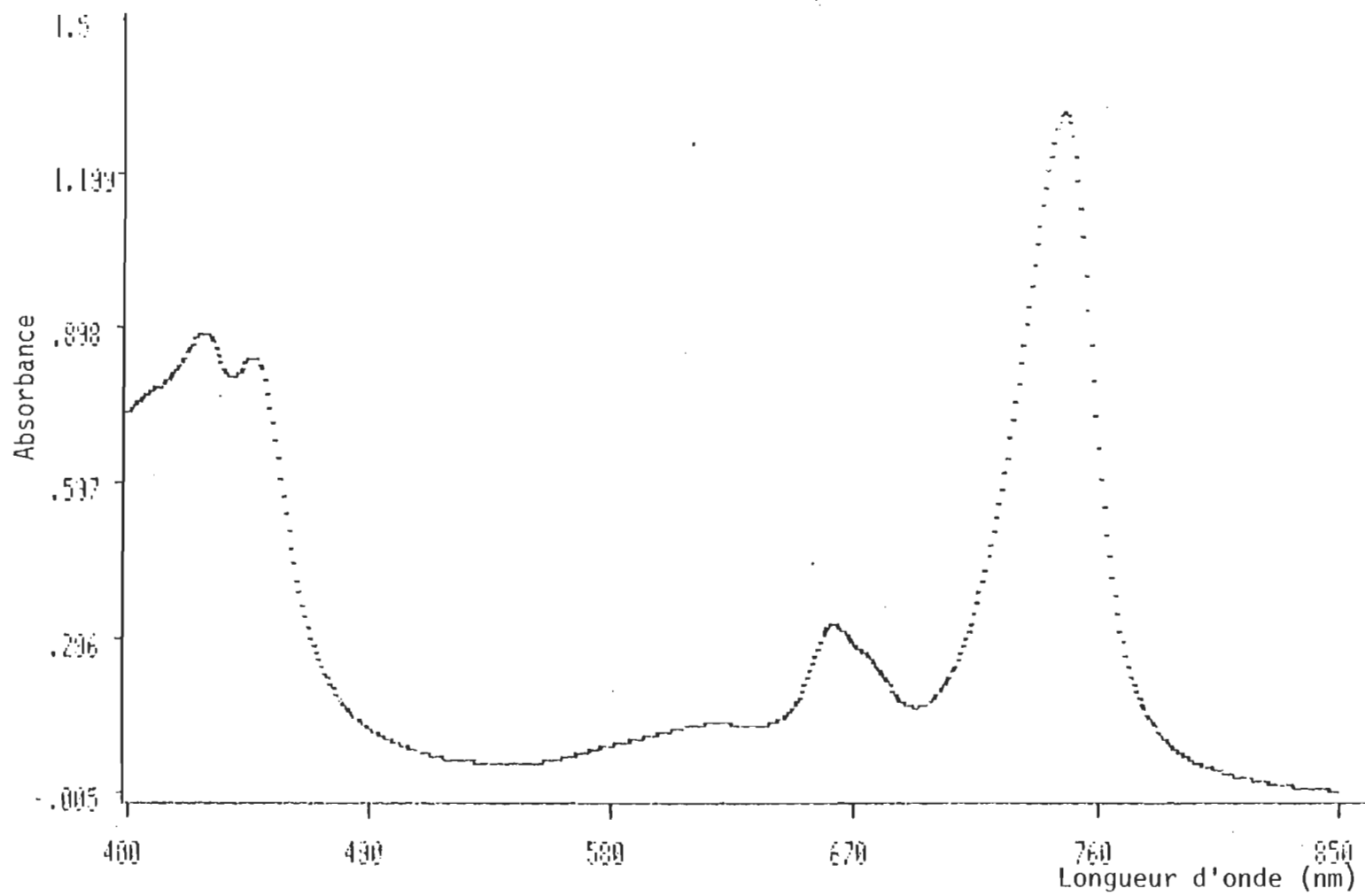


Fig. 4.1: Spectre d'absorption de la chlorophylle a en solution dans l'iso-octane.

sonication progressait. Il se pourrait que les ultra-sons aident à briser les grosses particules de chl_a se trouvant dans des états d'agrégation autres que ceux correspondants à la bande 750 nm. Rappelons que la bande à 660 nm représente l'état monomérique alors que la bande 750 nm représente l'état microcristallin de la chl_a .

Nous pouvons passer de l'état microcristallin à l'état monomérique en procédant à l'évaporation des molécules d'eau. Tang et Albrecht (1974) ont utilisé la chaleur alors que Dodelet et ses collaborateurs (1979) se sont servis du vide pour réaliser cette expérience.

La figure 4.2 montre le spectre d'absorption d'un film de chl_a électrodéposé. Il a été obtenu en prenant comme référence une électrode d'aluminium dont la transparence est égale à celle de la première électrode. On remarque un élargissement de la bande à 750 nm vers les petites longueurs d'onde de telle sorte que la structure fine de la bande à 660 nm disparaît. Dodelet et ses collaborateurs (1979) ont montré en effectuant une déconvolution du spectre d'absorption que la bande à 750 nm est formée d'une seule composante, soit celle responsable de la structure cristalline de la chl_a . Nous pouvons donc affirmer que le film de chl_a est formé principalement de microcristaux de chl_a .

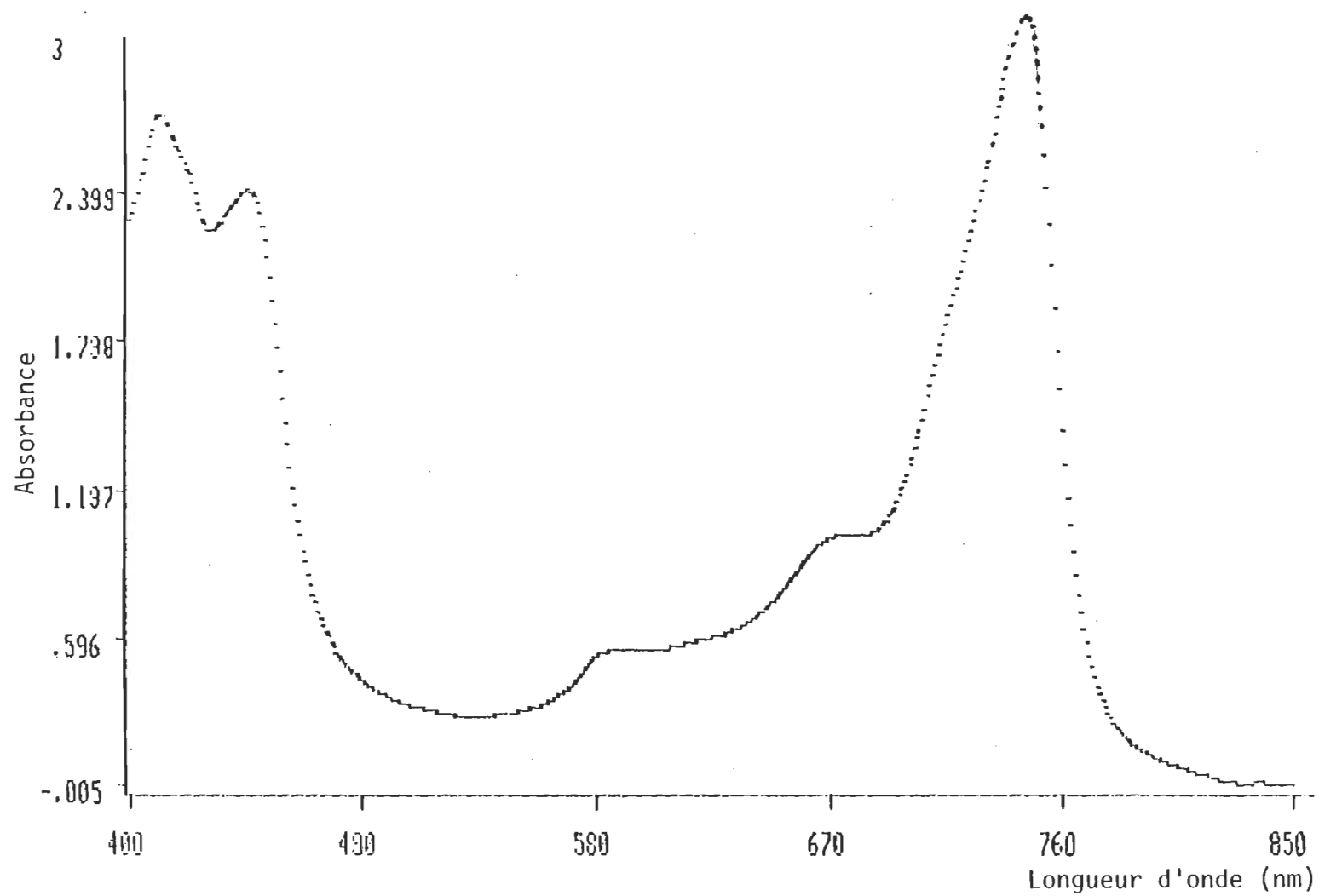


Fig. 4.2: Spectre d'absorption d'un film de chlorophylle a électrodéposé.

4.2 Mesure de l'épaisseur de l'échantillon.

Une fois la deuxième électrode évaporée, nous obtenons la configuration Al/Chl_a/Al. Nous avons alors effectué des mesures de capacité à haute fréquence en vue de déterminer l'épaisseur du film de chl_a. Les différentes mesures sont réunies dans le tableau 4.1. Mentionnons que la valeur de la constante diélectrique utilisée pour la chl_a est de 3.5 (Tang et Albrecht, 1975). Les différents échantillons sont classés par ordre chronologique par rapport à leur date de fabrication.

Dans un premier temps, nous avons fabriqué des échantillons dans les mêmes conditions que celles réalisées par Diawara (1988), en procédant à une seule électrodéposition à l'aide de la cellule verticale. Nous avons fabriqué une dizaine d'échantillons que nous avons choisi de représenter par la cellule #1. De façon générale, on a remarqué que cette méthode d'électrodéposition ne permet, malheureusement, pas d'obtenir des épaisseurs très grandes ce qui a pour effet de compliquer légèrement la procédure d'analyse développée dans le chapitre II. En effet, d'après la première condition nécessaire pour appliquer les équations mathématiques, les porteurs doivent être créés dans une épaisseur δ très petite par rapport à l'épaisseur d de l'échantillon. Ceci revient à dire que la profondeur de

Tableau 4.1 : Caractérisation des échantillons à l'aide des mesures de résistance et de capacité à haute fréquence : 50 kHz

Echantillon	Fabriqué le	Date de mesure	Capacité *10 ⁻⁹ F	Aire éclairée cm ²	Épaisseur *10 ⁻⁶ m	Résistance *10 ³
*1	26/06/87	1/7/87	4.72	0.692	0.41	non mesurée
*2	24/10/87	27/10/87	0.47	0.692	4.56	15
*3	24/10/87	30/10/87	2.77	0.692	0.77	5.7
*4	29/1/88	2/2/88	0.28	0.692	7.65	85

* L'erreur expérimentale sur chaque valeur est de l'ordre de 10%.

pénétration de la lumière doit être très courte comparativement à d . À cet effet, nous avons évalué la longueur de pénétration de la lumière à partir de la loi de Beer-Lambert (Streetman, 1972). Rappelons brièvement les équations régissant cette loi: supposons qu'une lumière incidente d'intensité I_0 arrive perpendiculairement sur une surface absorbante, nous pouvons déterminer la lumière absorbée I_{ab} à l'aide de la loi de Beer-Lambert de la manière suivante :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha \delta} \quad (4.1)$$

Où I_t est l'intensité de la lumière transmise, or:

$$I_{ab} = I_0 - I_t \quad (4.2)$$

Donc:

$$\frac{I_{ab}}{I_0} = 1 - e^{-\alpha \delta} \quad (4.3)$$

Si l'on suppose que 90% de la lumière à 750 nm est absorbée et que le coefficient d'absorption est égal à $2,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Tang et Albrecht, 1974),

on obtient une profondeur de pénétration de la lumière égale à: $\delta=0,1\mu\text{m}$.

Suite à ce calcul, on remarque que la première condition de validité de la technique de photoconductivité pulsée risque d'être affectée, surtout dans le cas de l'échantillon #1 où l'épaisseur est égale à $0,41\mu\text{m}$. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce chapitre. Nous analyserons alors la forme du signal lorsque $\delta \leq d$.

Nous avons songé alors, à faire plusieurs électrodépositions successives à l'aide du même dispositif en renouvelant à chaque fois la solution de CH_3I . On a pu de cette façon augmenter l'épaisseur de l'échantillon #2, en remarquant que toutefois, cette procédure induisait probablement des états de surface après chaque électrodéposition, ceci sera précisé dans la section prochaine. Finalement les deux derniers échantillons ont été obtenus à l'aide de la cellule d'électrodéposition horizontale.

4.3 Mesure des paramètres de transport

Il existe différents mécanismes gouvernant le transport des porteurs de charge. Dans ce travail, nous avons proposé la théorie des bandes pour développer les modèles théoriques exposés dans le chapitre 2. Grâce aux résultats expérimentaux, nous tenterons dans cette section de préciser

lequel des modèles explique la cinétique des trous dans un film de chla microcristalline.

Sur la figure 4.3, on présente un signal typique de la charge, à une constante C près, en fonction du temps. On remarque que la charge croît lentement, de façon non linéaire puis, se stabilise à un certain maximum. L'allure de cette courbe nous permet d'écarter immédiatement le cas idéal, soit l'absence des phénomènes de pièges. On se rappelle que dans un tel cas on obtenait une variation linéaire de la charge jusqu'au temps de transit où elle devenait alors constante, comme représenté à la figure 2.3.b.

Pour déterminer le modèle permettant d'interpréter le résultat montré dans la figure 4.3, nous pouvons nous inspirer des courbes théoriques correspondantes à chacun des modèles développés dans le chapitre II. Nous verrons dans l'analyse qui suivra, que le modèle de pièges profonds représenté dans la figure 2.5.b, simule parfaitement les résultats expérimentaux. Par conséquent, nous pouvons déterminer un paramètre fondamental apparaissant dans la formule 2.24, soit la durée de vie. Nous déterminerons aussi la mobilité des trous à l'aide de la formule 2.13.

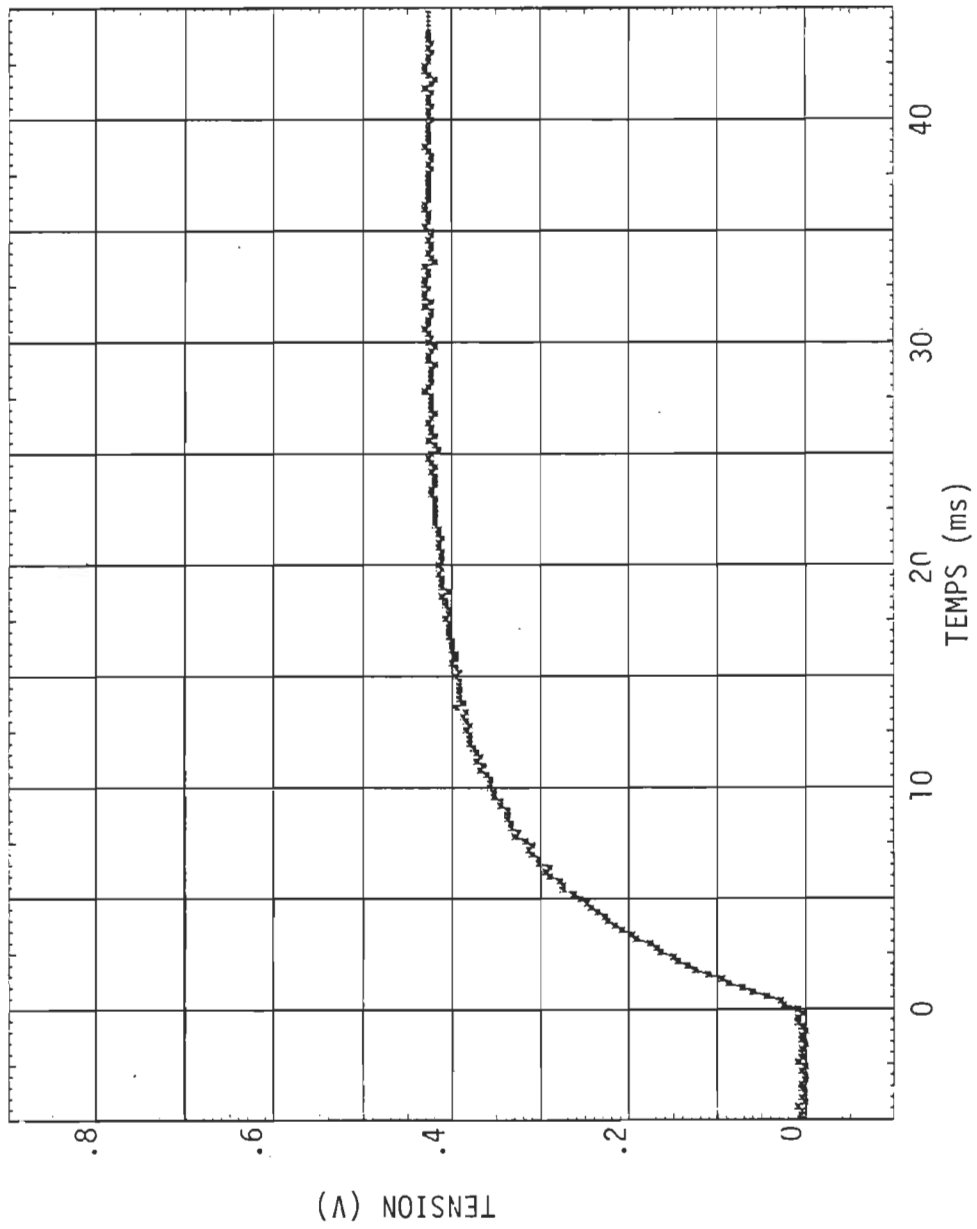


Fig. 4.3: Signal de la charge en fonction du temps.

4.3.1 Mobilité d'entraînement des trous.

Comme établi dans le chapitre 2, la mobilité est donnée par la relation suivante:

$$\frac{1}{T_{tr}} = \left(\frac{\mu}{d^2}\right)V \quad (2.13)$$

En connaissant le temps de transit pour chaque tension appliquée, nous pouvons déterminer facilement la mobilité d'entraînement des trous à partir de la pente de la droite donnée par la relation $1/T_{tr}$ en fonction de V .

En présence des pièges, le temps de transit devient difficile à évaluer et nous pouvons constater cet état de choses à la figure 4.3. Vers le début des années soixante, Spear et Mort (1963) ont développé une technique dite d'extrapolation des tangentes permettant d'obtenir avec précision le temps de transit des porteurs. Il s'agit de tracer les tangentes au signal à $t=0$ et à $t=\infty$ (i.e $t \gg T_{tr}$), puis, de déterminer graphiquement le temps de transit apparent T'_{tr} correspondant à l'intersection des deux droites. La figure 4.4 montre une illustration graphique de cette technique. Le vrai temps de transit T_{tr} , est calculé à partir de T'_{tr} . En effet, à partir de la dérivée de

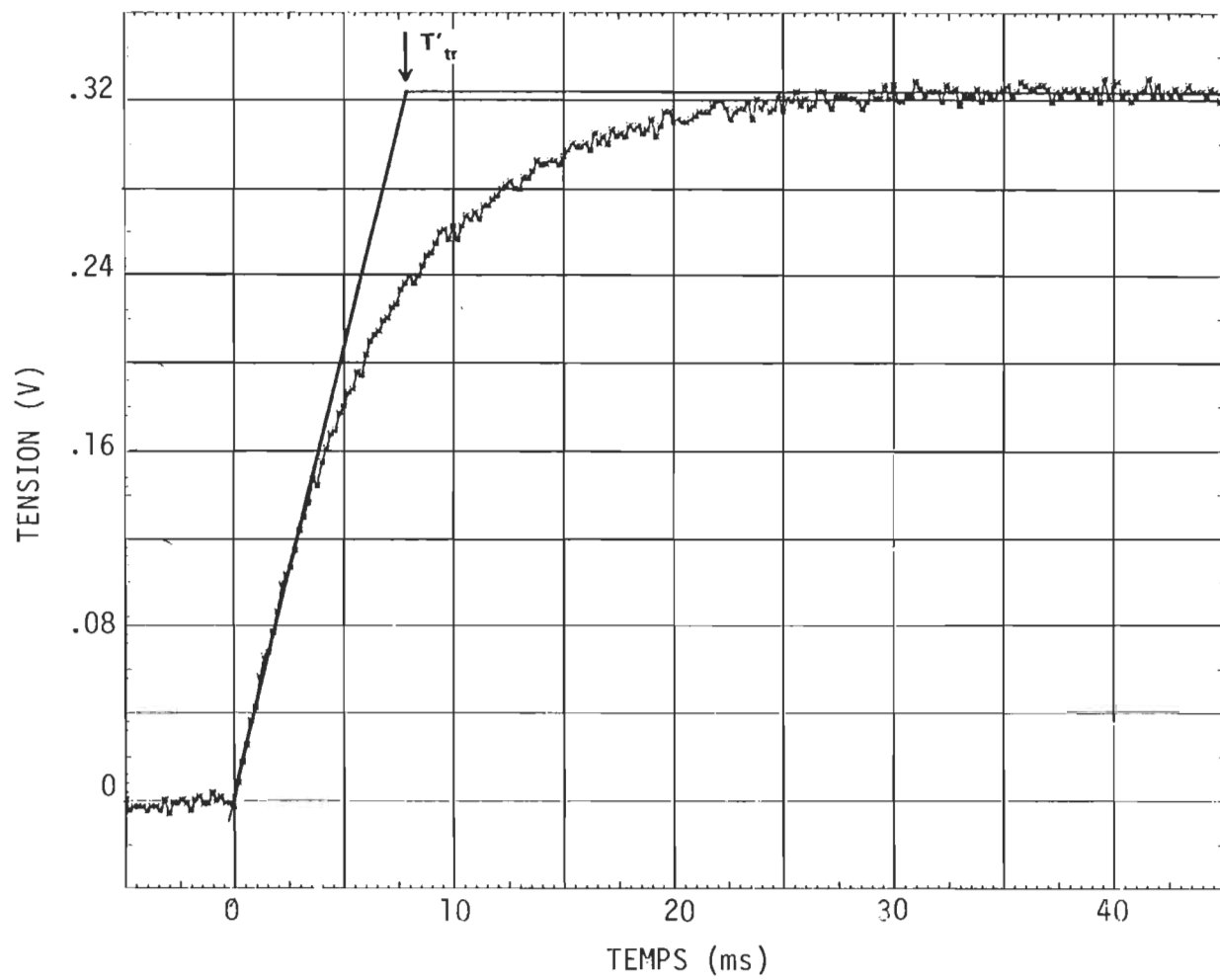


Fig. 4.4: Illustration de la technique d'extrapolation des tangentes pour déterminer le temps de transit T'_{tr} .

l'équation 2.24 nous pouvons déterminer l'expression de la tangente q' à $t=0$. La tangente du signal à $t=\infty$ est égale au maximum de la charge soit $q(T'_{tr})$. Tout calcul fait, on obtient les équations suivantes:

À $t=0$

$$q'(t) = \frac{N q}{T_{tr}} t \quad (4.4)$$

À $t=\infty$

$$q'(t) = q(t=T_{tr}) \quad (4.5)$$

Le point d'intersection des deux tangentes est donné par l'équation suivante:

$$q'(t=0) = q(t=T_{tr}) \quad (4.6)$$

La solution de cette équation est donnée par l'expression suivante:

$$T'_{tr} = -\tau_r (1 - e^{-T_{tr}/\tau_r}) \quad (4.7)$$

D'où, nous pouvons déterminer facilement le vrai temps de transit T_{tr} sachant que τ_r est connu, de la manière suivante:

$$T_{tr} = -\tau_r \ln\left(1 - \frac{T'_{tr}}{\tau_r}\right) \quad (4.8)$$

Mathématiquement, l'expression précédente ne peut être applicable que si l'argument du logarithme est strictement positif. Par conséquent, il faut que la quantité T'_{tr}/τ_r soit inférieure à un, i.e. il faut que τ_r soit supérieur à T'_{tr} . Dans la prochaine section nous verrons différentes techniques permettant de déterminer le temps de recombinaison.

Les figures 4.5 et 4.6 illustrent les graphes $1/T'_{tr}$ et $1/T_{tr}$ en fonction de la tension appliquée, V . Les points expérimentaux sont donnés dans les tableaux 4.2 et 4.3. On remarque que la correction apportée au temps de transit apparent a pour effet d'augmenter le vrai temps de transit en rendant la courbe $1/T_{tr}$ en fonction de V linéaire. Par conséquent, la précision de la mesure de la mobilité se trouve davantage améliorée. Les valeurs typiques obtenues pour la mobilité sont généralement de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, les valeurs de mobilité trouvées sont 4.25×10^{-6} , 0.55×10^{-6} et $3.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement, pour les échantillons

Tableau 4.2: Temps de transit en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon #3

V appliquée volts	T'tr ms	1/T'tr s ⁻¹	Ttr ms	1/Ttr s ⁻¹
2	5	200	-	-
2.5	4	250	8.047	124
3	3.5	285.7	6.02	166
3.5	2.75	363.6	3.99	251
4.5	2.75	363.6	3.99	251
5	2.5	400	3.466	289
5.5	2.25	444.4	2.99	334
6	1.75	571.4	2.15	465
6.5	2	500	2.55	392
7.5	1.625	615.4	1.96	510
8	1.5	666.7	1.78	562
9	1.125	888.9	1.27	787
10	1	1000	1.116	896

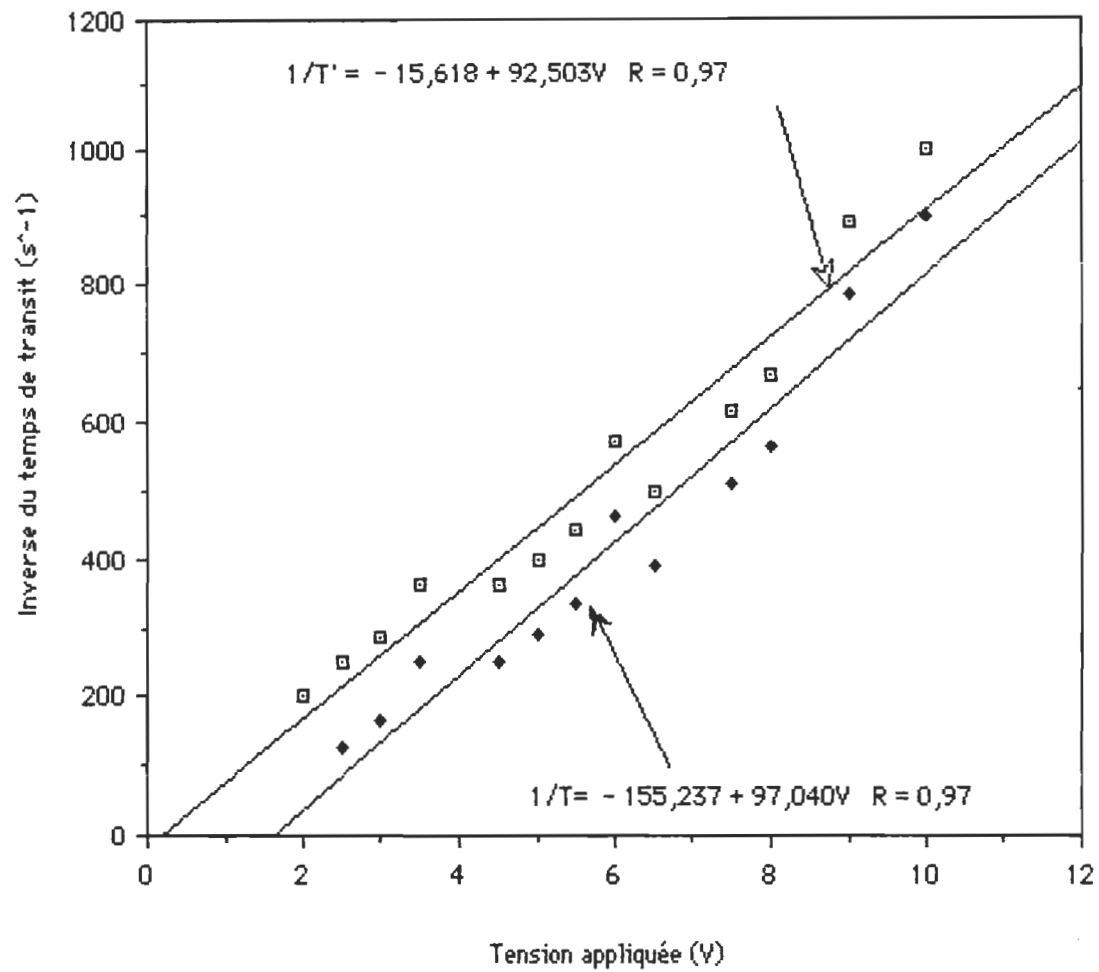


Fig 4.5: Variation de $1/T_{tr}$ et de $1/T'_{tr}$ en fonction de V . Echantillon #3

Tableau 4.3: Temps de transit en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon #4

V volts	T'tr ms	1/T'tr s ⁻¹	Ttr * ms	1/Ttr s ⁻¹
4	15.5	64.5	55.45	18.1
5	14.1	71.4	33.27	30.1
6	13.3	75.5	28.18	35.5
7	12.5	80.1	24.32	41.1
8	11.5	86.9	20.32	49.3
9	10.5	95.2	17.09	58.5
10	10.5	95.2	17.09	58.5
12	9.3	107.5	13.93	71.8
13	8.7	115.1	12.56	79.6
14	8.4	119.1	11.91	83.9
15	7.9	126.1	10.97	91.2
16	7.5	133.3	10.12	98.8
17	7.3	137.1	9.75	102.6
18	7.1	142.9	9.21	108.6
20	6.5	153.8	8.34	119.9

* L'erreur sur le temps de transit est de l'ordre de 10%

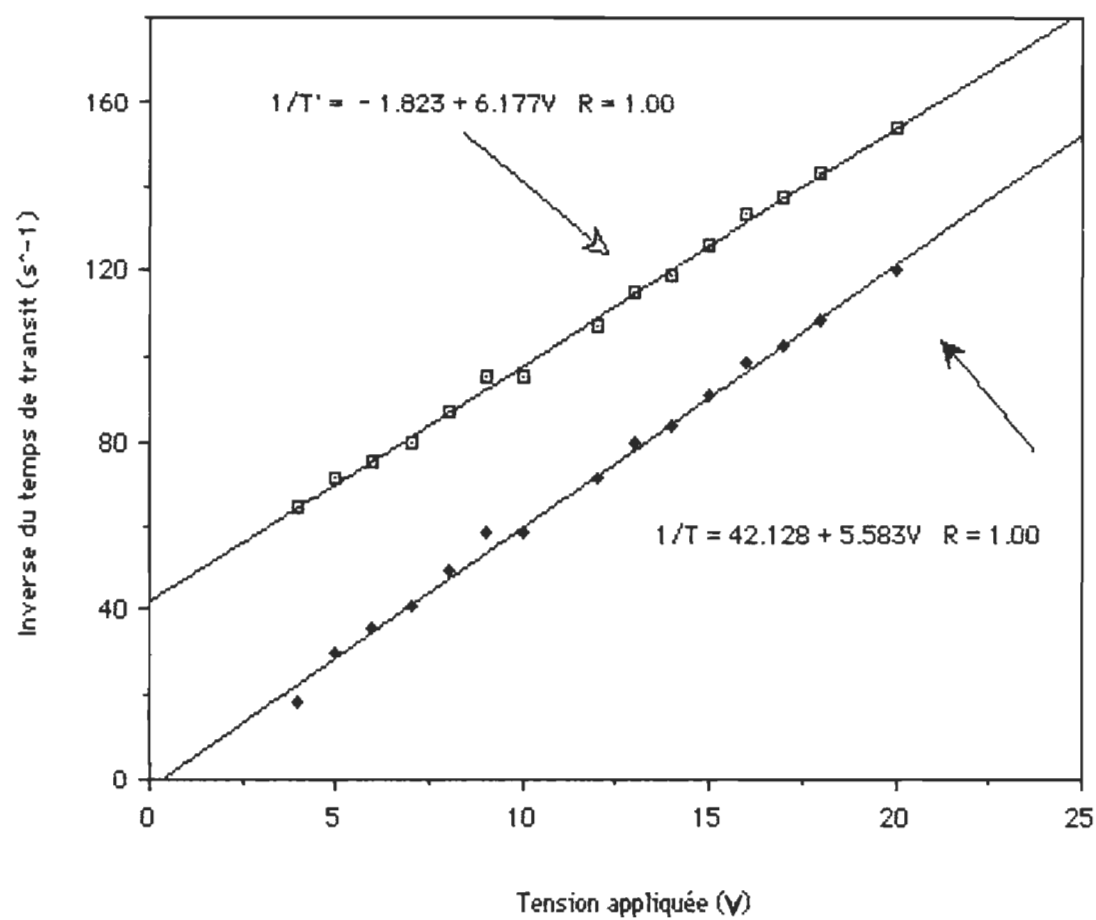


Fig 4.6: Variation de $1/T_{tr}$ et de $1/T'_{tr}$ en fonction de V . Echantillon #4

#1 , #3 et #4. Ces valeurs de mobilité sont d'environ un à deux ordres de grandeur plus élevées que celles rapportées par Diawara (1988). Les causes de cet écart peuvent être nombreuses. Cependant, les conditions de fabrication et de mesures peuvent probablement justifier cette énigme.

Nous pouvons classer les causes de cet écart en trois catégories possibles:

- i. Les conditions d'évaporation des électrodes.
- ii. La façon de prendre les mesures.
- iii. L'épaisseur des échantillons peut ne pas être convenable.

Dans le premier cas, on a utilisé une pompe (DENTON) où la cible d'aluminium se trouvait continuellement sous vide, en offrant de plus la possibilité de contrôler le taux d'évaporation. En effet, malgré le vide dans lequel se trouve la cible d'aluminium, on a remarqué que le taux d'évaporation ne devient stable qu'après avoir éliminé une couche superficielle pouvant atteindre quelques dizaines d'Angstrom. Sachant que l'épaisseur des électrodes est de l'ordre de 80\AA , nous pensons que la qualité des électrodes d'aluminium fabriquées par Diawara a pu être détériorée par des contaminants tels l'oxyde d'aluminium ou autres, puisque l'auteur en question utilisait une pompe ne lui permettant pas de

travailler dans les mêmes conditions que les nôtres.

La manière de prendre les mesures peut aussi justifier la faible mobilité rapportée par Diawara. En effet, pour maintenir un champ électrique uniforme entre les deux électrodes de l'échantillon, il faut éliminer les charges libres accumulées dans le "bulk" après chaque mesure. Pour cela, il faut soumettre plusieurs dizaines d'impulsions laser sur l'échantillon pendant qu'il est en court-circuit. De telles précautions, ne nous semble pas avoir été mentionnées dans le travail de Diawara. Ainsi, si tel est le cas, les charges positives accumulées près de l'électrode éclairée, créent un champ électrique interne orienté dans le sens contraire à celui appliqué. Ceci a pour effet d'augmenter le temps de transit des trous et par conséquent, en se référant à la relation (2.13), on remarque que lors d'une telle éventualité la mobilité a tendance à diminuer.

Enfin la dernière hypothèse ne semble pas expliquer la différence de l'ordre de cent que nous avons obtenu par rapport au travail de Diawara. Nous tenons toutefois à exposer ladite hypothèse afin d'illustrer le phénomène de la double injection. Nous pensons que ce phénomène pourrait représenter un outil très intéressant qu'il faudrait développer dans l'avenir pour caractériser les paramètres de transport des porteurs minoritaires dont on ignore toute information. On se rappelle, qu'au début de ce

chapitre, nous avons trouvé que la valeur de pénétration de la lumière était d'environ $0.1\mu\text{m}$ en supposant que 90% de la lumière incidente était absorbée. Par conséquent, la première condition de validité de l'analyse mathématique élaborée dans le chapitre 2 peut être affectée si l'épaisseur d de l'échantillon n'est pas suffisamment élevée par rapport à la longueur de pénétration, δ , de la lumière. La figure 4.7, montre un signal caractéristique d'un échantillon, lorsque la condition $\delta \ll d$ n'est pas tout à fait respectée. Dans ce cas, il s'agit de l'échantillon #1, i.e, $d=0,41\mu\text{m}$. La même forme de signal a été obtenue dans la plupart des échantillons dont l'épaisseur était comparable à celle de l'échantillon #1. on y distingue particulièrement deux variations distinctes. Une première très rapide ayant une durée d'environ 5×10^{-5} s, suivie d'une montée très lente durant quelques millisecondes. Ce genre de résultat a déjà été observé dans le cas du sélénium amorphe par Spear en 1957. Pour cela, l'auteur a utilisé une énergie lumineuse ayant un coefficient d'absorption assez faible pour créer des paires électrons-trous en profondeur dans l'échantillon. Ainsi, sous l'influence du champ électrique appliqué, les électrons et les trous se déplaceront dans l'échantillon selon des directions opposées pendant des périodes proportionnelles aux distances respectives parcourues. D'autre part, on sait que l'intensité du courant de déplacement, est proportionnelle

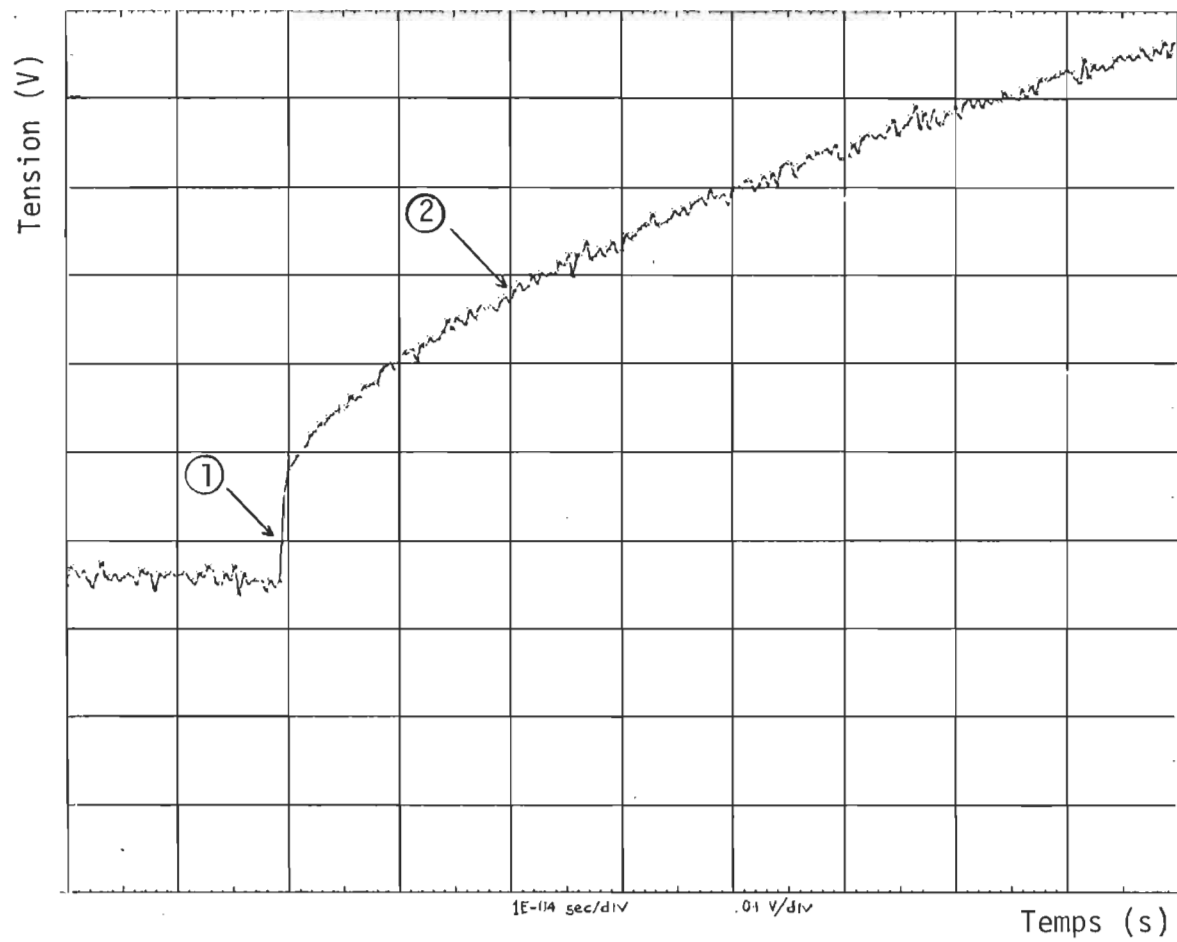


Fig. 4.7: Variation de temporelle de la charge dans le cas d'une injection double: ① variation rapide, ② variation lente.

à la distance parcourue par les porteurs. Par conséquent, lorsque les porteurs sont créés dans une épaisseur δ assez grande, le courant de déplacement mesuré comporte la contribution des déplacements des deux porteurs. Dans notre cas, on pense que la variation rapide représente le déplacement des électrons créés très proche de l'électrode alors que la variation lente représente celle des trous. Ceci a pour effet de rendre l'évaluation du temps de transit relativement imprécise. En effet, pour tracer la tangente au signal à $t=0$, il faut travailler dans une base de temps plus lente afin de supprimer la contribution du courant dû au déplacement des électrons. Par comparaison à nos résultats, Diawara devait travailler dans une base de temps cinq fois plus lente (50 ms) que la nôtre. Donc, lorsque la condition $\delta \ll d$ n'est pas respectée, on peut s'attendre à commettre une erreur relativement importante, soit de l'ordre de cinq sur la valeur de mobilité.

Bien que nous ayons travaillé dans des conditions expérimentales améliorées par rapport à celles de Diawara, nous pensons, que la valeur de mobilité pourrait être précisée davantage si l'on appliquait un champ électrique pulsé, suivi de l'impulsion laser après un certain délai très court (quelques dizaines de microsecondes). En effet, selon une fréquence

convenable, on pourrait appliquer le champ électrique dans la zone neutre de l'échantillon sans que les barrières de Schottky puissent le percevoir en plus de le maintenir très uniforme. Ceci aurait pour effet de diminuer le temps de transit et par conséquent d'augmenter la mobilité.

4.3.2 Durée de vie des trous.

Une manière simple et directe d'évaluer la durée de vie est de reformuler l'expression 2.22 selon la relation suivante:

$$\ln\left(\frac{V_m - V(t)}{V_m}\right) = -\frac{t}{\tau_r} \quad (4.9)$$

où,

$$V_m = \frac{N_o q \mu_r E}{C.d} \quad (4.10)$$

où V_m représente la charge maximale, à une constante C près,. V_m est *a priori* connue d'après le signal mesuré. t est la variable temporelle et $V(t)$ la tension à l'instant t .

Dans le cas où le modèle des pièges profonds s'appliquerait, la

relation 4.9 devrait résulter en une droite ayant une pente négative donnant, à un signe près, l'inverse de la durée de vie.

Sur la figure 4.8, nous avons tracé la relation 4.9 à partir des résultats expérimentaux correspondants à l'échantillon #4 lorsque la tension appliquée est égale à 15 volts . La durée de vie obtenue à l'aide de ce signal, est égale à 4,2 ms. D'après les résultats expérimentaux, on a remarqué que la valeur de la durée de vie changeait d'une tension à une autre. Les valeurs moyennes obtenues sont 2, 5 et 13 ms, respectivement pour les échantillons #1, #3 et #4. La figure 4.9 permet en plus, de confirmer la validité du modèle de transport exprimé par la relation 2.24, soit le piégeage sans dépiégeage.

Il existe un autre moyen permettant d'évaluer la durée de vie. En effet, en remplaçant l'expression du temps de transit 2.13 dans la formule 4.7 on obtient la relation suivante:

$$T'_{tr} = \tau_r (1 - e^{-d/\mu\tau_r E}) \quad (4.7)$$

où T'_{tr} est le temps de transit apparent. D'après l'expression précédente, on remarque que lorsque le champ électrique tend vers zéro, le temps de

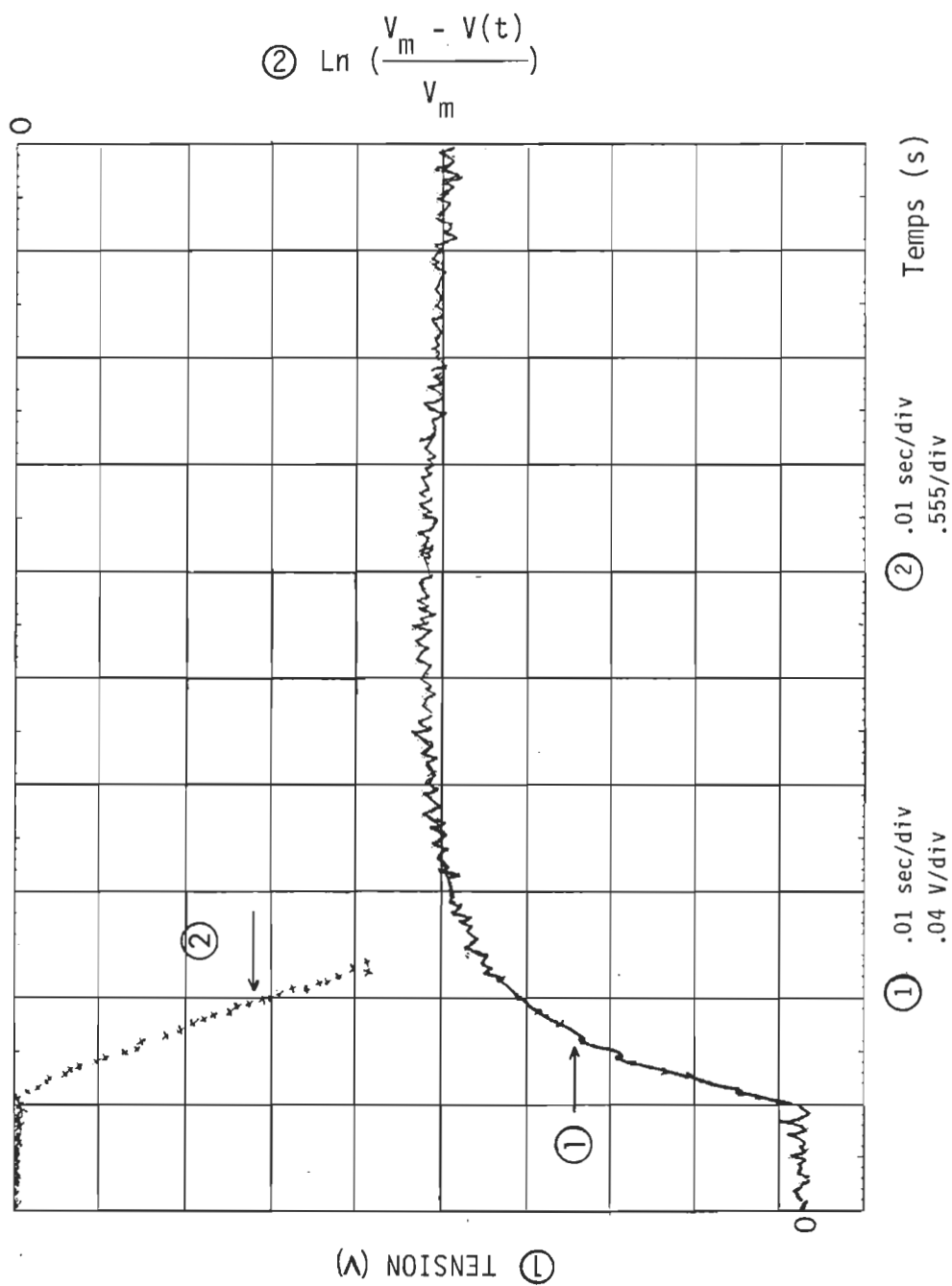


Fig. 4.8: Détermination de la durée de vie.

transit apparent devient à tout point de vu égal à la durée de vie. De façon pratique, on a donc $\tau_r \approx T_{tr}$ lorsque $E \approx 0$. Ainsi, selon cette technique les valeurs 1.9, 4.8 et 15.5 ms sont obtenues, respectivement, pour les échantillons #1, #3 et #4. Nous nous sommes servis de cette dernière technique pour calculer le temps de transit - voir section précédente-. Le tableau 4.4 résume les différents résultats concernant les paramètres de transport, pour les échantillons #1, #2, #3 et #4. Les valeurs trouvées pour la durée de vie, sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Diawara. Cependant, on remarque que ces valeurs sont environ trois ordres de grandeur plus élevés que l'anthracène (10^{-5} s) (Raman *et al.*, 1964), le sélénium amorphe (32 μ s) (Tabak *et al.*, 1968), ainsi que beaucoup d'autres matériaux photodétecteurs. Nous avons retenu deux hypothèses plausibles pouvant expliquer cette différence:

i. En Supposant que le modèle de transport mentionné plus haut soit valide, on obtient dans ce cas une distribution uniforme de centres recombinants proche du niveau de Fermi. Soit N cm $^{-3}$ leur densité. Sur la totalité de ces centres recombinants, soit p_r , la densité des centres non occupés par des électrons et n_r , la densité des centres occupés par les électrons. Soit s_p la section efficace de capture d'un trou libre par un centre occupé. A l'aide de

Tableau 4.4: Résultats cumulatifs concernant les paramètres de transport

Echantillon	Epaisseur μm	* Mobilité $\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	* Durée de vie ms
# 1	0.41	4.25	1.9
# 2	4.56	5.59	non déterminé
# 3	0.77	0.55	5.1
# 4	7.65	3.27	15.5

* L'erreur expérimentale sur chacune des valeurs est de l'ordre de 15%.

ces hypothèses, on peut écrire l'expression de la durée de vie (Rose, 1966)

$$\tau_p = \frac{1}{n_r v_{th} s_p} \quad (4.11)$$

où v_{th} est la vitesse thermique des trous.

Ainsi, selon les valeurs de n_r et s_p , la valeur de la durée de vie peut varier théoriquement de 0 à ∞ . Pratiquement, les valeurs de la durée de vie mesurées peuvent varier de 10^{-14} s à plusieurs secondes (Rose, 1966).

Physiquement, la durée de vie nous renseigne sur la photosensibilité d'un matériau. Plus la durée de vie est grande, plus le matériau est sensible. Ne soyons donc pas surpris, si l'on affirme que la chl α est très sensible à la lumière! La valeur de la durée de vie de la chl α est comparable à celle de photoconducteurs aussi sensible que le CdS et le CdSe (N.B. Le temps de vie de ces derniers matériaux varie entre 10^{-2} à 10^{-3} s).

11. La forme du signal mesuré, représentant la charge en fonction du temps, pourrait être dérivée exactement en résolvant le système d'équation (2.32), dans un cas extrême. Supposons la condition où il y a équilibre thermique

entre la bande de valence et le niveau des pièges peu profonds.

Physiquement, ceci revient à dire que $n/N_p = 1/\theta$ où θ est une constante.

Dans ce cas, le système d'équation (2.31) devient:

$$\frac{d(n+N_p)}{dt} = \frac{d(n+n\theta)}{dt} = (1+\theta) \frac{dn}{dt} = \frac{-n}{\tau_r} \quad (4.12)$$

La solution de cette équation différentielle est la suivante:

$$n = N_0 e^{-\frac{t}{(1+\theta)\tau_r}} \quad (4.13)$$

En comparant cette équation à celle donnant la réponse en l'absence de piégeage (2.19), on trouve que la constante de temps a été augmentée par la quantité $(1+\theta)$ où $\theta \gg 1$. Dans ce cas, il serait prudent de parler d'une durée de vie apparente. La vraie durée de vie, serait donc, plus petite que la quantité mesurée. L'hypothèse d'un équilibre thermique pourrait être très plausible et dans une telle éventualité les mesures en température s'avèrent indispensables.

Dans le cas de l'échantillon #2, nous n'avons pas pu déterminer la durée de vie des trous. En effet, lorsque l'on trace la relation 4.9 équivalent aux résultats expérimentaux, on obtient deux droites ayant deux pentes différentes. Ceci, est illustré dans la figure 4.9. Donc, le modèle voulant une distribution uniforme de pièges profonds n'est plus valide. Comme mentionné dans le début de ce chapitre, nous pensons que ce résultat est probablement dû à la technique de fabrication de l'échantillon.

4.4 Mécanisme de photogénération des porteurs de charge.

Le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans un film de CH_3A n'a jamais été étudié de façon systématique. La technique de photoconductivité pulsée s'apprête efficacement pour fournir les informations nécessaires à l'étude du mécanisme de photogénération des porteurs de charge (Kaul et Haarer, 1987; Mizuguchi, 1981; Enck, 1973; Viger *et al.*, 1972; Tabak *et al.*, 1968).

De façon générale, nous savons que dans le cas des matériaux amorphes et polycristallins, la photogénération des porteurs est fortement dépendante du champ électrique appliqué. Dans notre cas nous pouvons le remarquer à partir du signal mesuré. Ainsi, nous avons constaté que le maximum du signal augmente en fonction d'une tension croissante. La

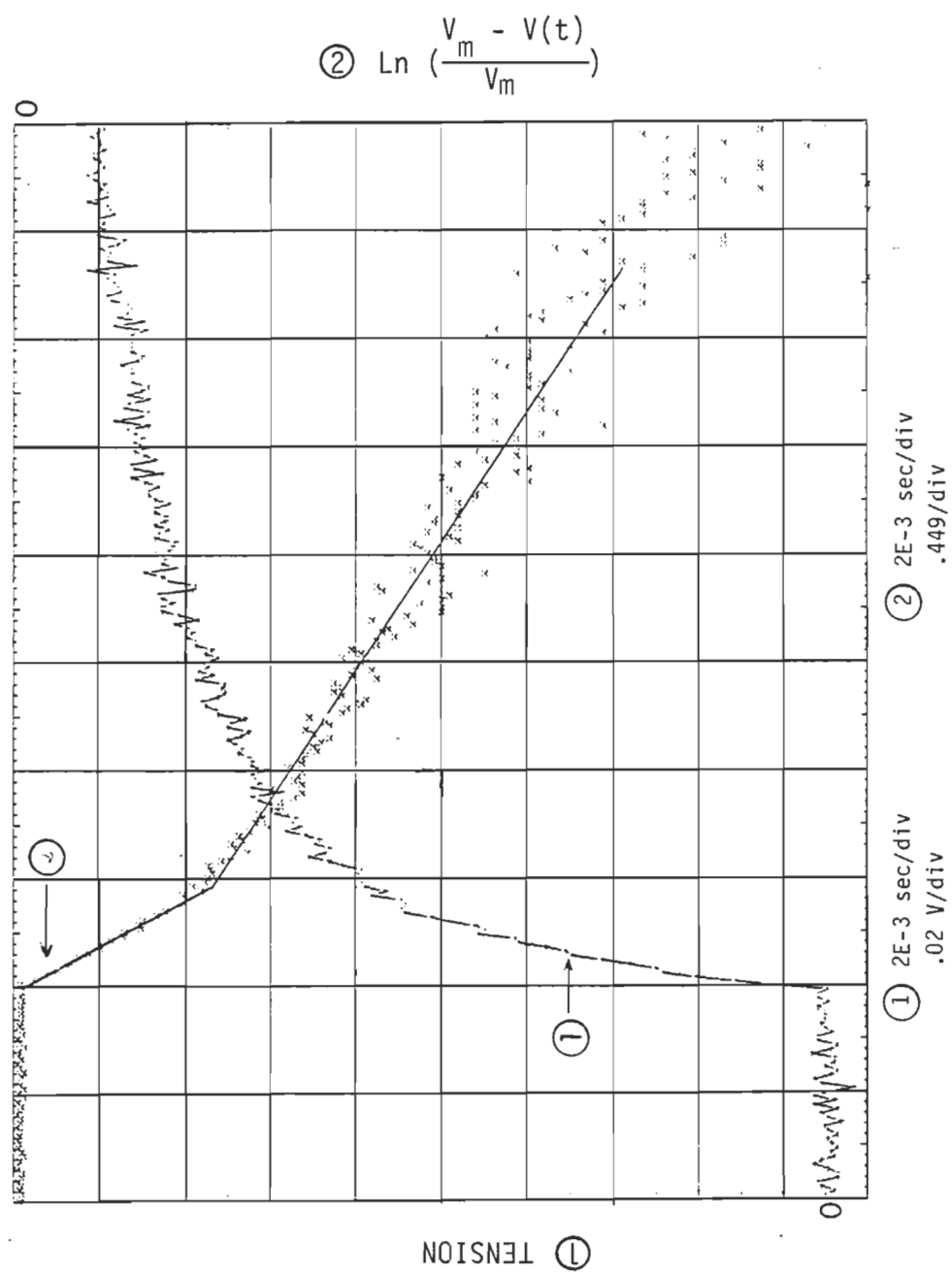


Fig. 4.9: Illustration d'une électrodéposition non homogène.

connaissance de cette variation fournirait les informations nécessaires pour étudier le mécanisme de photogénération des porteurs dans un photoconducteur.

Dans le chapitre II, nous avons établi la relation (2.59) reliant la charge maximale photogénérée (à une constante C près) au champ électrique appliqué. Ainsi, on a trouvé la relation linéaire suivante:

$$\frac{V(T_{lr})}{E} = \frac{Q}{C} = \frac{N_0 \phi_0 \mu_r q}{Cd} e^{-r_c/r_0} \left(1 + \frac{qr_c E}{2kT}\right) \quad (2.60)$$

où:

$$r_c(T) = q^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT \quad (2.48)$$

Sur les figures (4.10) et (4.11), nous avons tracé la variation du maximum de la tension mesurée divisée par le champ électrique appliqué en fonction du champ électrique appliqué pour les échantillons #3 et #4. Les points expérimentaux sont donnés dans les tableaux 4.5 et 4.6. Les courbes de régression linéaire obtenues pour chaque courbe conduisent aux valeurs expérimentales de r_c suivantes: 0.64×10^{-8} m dans le cas de l'échantillon #3 et 2.385×10^{-8} m pour l'échantillon #4. En comparant ces

Tableau 4.5: Variation de la tension maximale (V_{max})
en fonction du champ électrique appliqué. Echantillon #4

V appliquée Volts	E V/m ($\times 10^6$)	V_{max} Volts	V_{max}/E m ($\times 10^{-7}$)
4	0.52	0.04	0.77
5	0.65	0.07	1.02
6	0.78	0.08	1.05
7	0.91	0.1	1.09
8	1.04	0.11	1.04
9	1.17	0.15	1.26
12	1.57	0.19	1.17
13	1.7	0.23	1.36
14	1.83	0.28	1.53
15	1.96	0.3	1.27
16	2.09	0.32	1.53
17	2.22	0.38	1.71
18	2.35	0.38	1.62
20	2.61	0.42	1.61

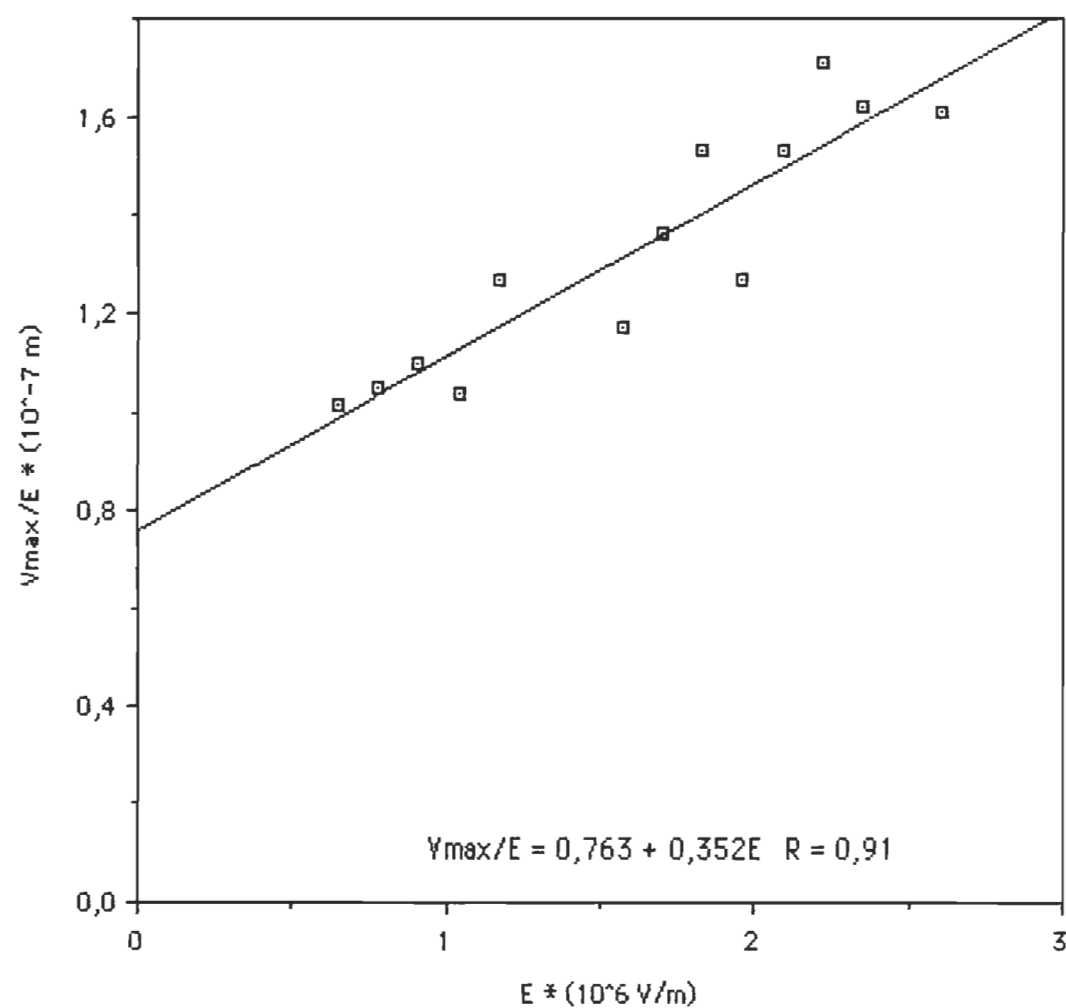


Fig 4.10: Variation de V_{max}/E en fonction de E . Echantillon #4

Tableau 4.6 : Variation de la tension maximale (V_{max})
en fonction du champ électrique appliqué.
Echantillon #3

V appliquée Volts	E V/m ($\times 10^6$)	V_{max} Volts	V_{max}/E m ($\times 10^{-9}$)
3	3.9	0.02	6.15
3.5	4.55	0.05	11.87
4	5.2	0.08	16.15
4.5	5.84	0.08	14.38
5	6.49	0.09	13.56
5.5	7.14	0.12	16.81
6	7.79	0.12	15.4
6.5	8.44	0.13	14.69
7	9.09	0.16	17.16
7.5	9.74	0.17	17.25
8	10.39	0.2	19.25
8.5	11.04	0.23	21.01
9	11.69	0.23	21.9
9.5	12.34	0.26	20.1
10	12.99	0.27	20.94

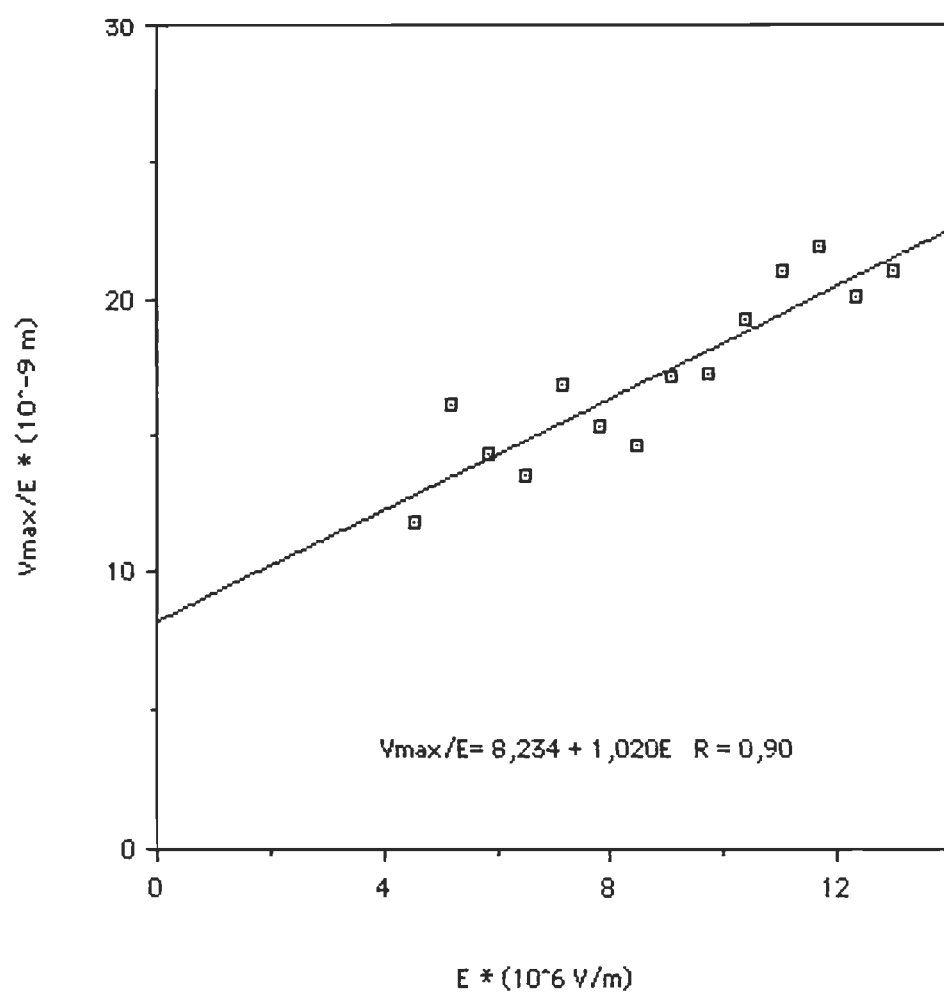


Fig 4.11: Variation de V_{\max}/E en fonction de E . Echantillon #3

résultats par rapport à la valeur théorique (2.49) de la chl_a qui est $r_c = 1.619 \times 10^{-8}$ m, on peut affirmer que le mécanisme d'Onsager s'applique bel et bien de façon très satisfaisante dans le cas des films de chl_a microcristalline. Rappelons que le paramètre r_c est le test généralement établi pour vérifier la validité du mécanisme d'Onsager. Le paramètre r_c représenterait aussi un moyen possible pour tester l'hypothèse de validité de la théorie d'Onsager en répétant sa détermination sur une plage de températures et de voir si r_c lui serait inversement proportionnel.

4.5 Mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charge et performances des piles solaires.

Les performances des piles solaires peuvent être contrôlées par plusieurs paramètres. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de transport et de photogénération des porteurs en vue d'en déduire des éléments de réponse pouvant lever la controverse concernant la faible efficacité de conversion des cellules photovoltaïques à base de chl_a .

4.5.1 Mécanisme de transport.

Le paramètre ($\mu\tau$) qui est le produit de la mobilité d'entraînement par

la durée de vie des porteurs est sûrement un moyen très efficace pour mesurer les performances des piles solaires (Galluzi, 1985; Okamoto *et al.*, 1983). En effet, grâce aux valeurs de la mobilité et de la durée de vie, nous pouvons calculer les longueurs de diffusion et d'entraînement des porteurs, notées respectivement, L_d et L_e . Ces dernières représentent les distances moyennes parcourues, respectivement, par diffusion et sous un champ électrique par les porteurs avant de se recombiner.

Pour montrer l'intérêt des paramètres L_d et L_e , rappelons la configuration électrique spatiale d'une cellule photovoltaïque. Une pile solaire idéale est formée essentiellement d'une zone d'espace de charge où règne un champ électrique interne (E_{in}) dû à la barrière de Schottky, suivie d'une région neutre généralement appelée "bulk". Lorsqu'une radiation d'énergie $h\nu \geq E_g$ est absorbée par l'échantillon, il y a formation de paires électron-trou libres dans la zone d'espace de charges et dans la zone neutre. N.B: pour le moment, nous supposons que les excitons ont été dissociés. Ainsi, si les longueurs de diffusion et d'entraînement des deux porteurs sont suffisamment grandes, les porteurs minoritaires (les électrons) seront collectés sur l'électrode formant le contact bloquant, alors que les porteurs majoritaires (les trous), devront traverser toute la zone neutre de la chla pour être collectés finalement sur l'électrode

formant le contact ohmique. Si l'on relie les deux électrodes à un multimètre, nous mesurerons alors, un photocourant. Ce dernier est d'autant plus grand que la quantité de porteurs (les deux types) collectée sur les deux électrodes est grande.

Les expressions mathématiques de L_e et L_d sont données par les formules suivantes (Legros, 1974):

$$L_e = \mu \tau_r E \quad (4.14)$$

et

$$L_d = (D \tau_r)^{0.5} \quad (4.15)$$

où D est le coefficient de diffusion et il est donné par l'expression suivante:

$$D = \mu kT/q \quad (4.16)$$

D'après les valeurs expérimentales obtenues pour les trous dans le cas des échantillons #3 et #4, on obtient les valeurs de $\mu \tau$ respectives suivantes: 2.81×10^{-9} et $5.06 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour le silicium amorphe ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$) (Spear *et al.*, 1981). Si l'on considère que le champ électrique interne dans une pile de CH_3CN est de l'ordre de 10^5 V cm^{-1} (Lawrance *et al.*, 1984), alors, les

longueurs de diffusion et d'entraînement des trous seront, respectivement, de l'ordre de $36.02\mu\text{m}$ et $.51\mu\text{m}$ pour l'échantillon #4 et $.085\mu\text{m}$ et $2.81\mu\text{m}$ pour l'échantillon #3.

Les valeurs des longueurs de diffusion et d'entraînement obtenues, sont d'environ deux à trois ordres de grandeurs plus élevées que l'épaisseur classique ($\sim 0.06\mu\text{m}$) d'une pile solaire à base de CH_3NH_2 (Diarra *et al.*, 1986). Ainsi, une fois la dissociation des excitons, les trous peuvent traverser toute l'épaisseur d'une pile sans subir de pertes dues aux recombinaisons.

De façon générale, les porteurs majoritaires sont tellement nombreux dans l'échantillon qu'il ne représentent presque aucun facteur limitatif dans l'efficacité de conversion des piles solaires et en particulier celles à base de CH_3NH_2 . Les performances d'une pile solaire devraient donc être évaluées par rapport aux longueurs de diffusion et d'entraînement des porteurs minoritaires. Dans notre situation, on n'a malheureusement jamais pu obtenir de signal mesuré de façon convenable dans le cas des électrons, à l'aide de la technique de photoconductivité pulsée. Ceci suggère que le paramètre μ_n des électrons est trop petit par rapport à celui des trous. Nous pouvons avoir une idée de l'ordre de grandeur de la mobilité des

électrons. En effet, en supposant que le modèle de la double injection est valide dans le cas des échantillons minces, nous avons trouvé que la durée maximale du signal due au déplacement des électrons est de l'ordre de 5×10^{-5} s. Or, d'après la loi de Beer-Lambert on a trouvé que la longueur de pénétration de la lumière dans l'échantillon était d'environ $0.1 \mu\text{m}$ en supposant que 90% de la lumière soit absorbée. Par conséquent, la mobilité des électrons, selon la relation (2.13) est d'environ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. À la lumière de cette brève discussion, nous pensons que le paramètre $\mu\tau$ correspondant aux électrons, serait petit surtout à cause de la faible valeur de la durée de vie. Alors, nous pouvons conclure que la faible efficacité de conversion des piles solaires à base de $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_2$ pourrait être reliée à la durée de vie des porteurs minoritaires. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait donc souhaitable d'orienter la recherche à venir dans cette direction.

4.5.2 Mécanisme de photogénération des porteurs.

La faible efficacité des piles solaires pourrait être reliée aussi aux processus de photogénération des porteurs de charge. En effet, on sait que la formation des paires électron-trou libres résulte de la dissociation des excitons. Cette dissociation est d'autant plus efficace que le champ

électrique est grand. Le rendement quantique de génération des charges est le paramètre permettant de mesurer la probabilité de dissociation des excitons en fonction du champ électrique.

Sachant que le mécanisme d'Onsager s'applique dans le cas de la chl_a, et connaissant le paramètre r_0 (distance initiale de séparation de la paire électron-trou formant l'exciton), nous pouvons tracer la courbe Φ/Φ_0 du rendement quantique relatif, donné par la relation (2.50), en fonction du champ électrique.

Dans ce travail, nous n'avons pas pu, malheureusement, déterminer expérimentalement la valeur de r_0 , et ce, pour des raisons techniques. Nous pensons que ce problème sera bientôt surmonté et dans un proche avenir, nous entamerons les expériences appropriées. Cependant, nous avons étudié la relation (2.50) pour différentes valeurs de r_0 . Les valeurs choisies sont approximativement de la taille d'une molécule de chl_a, soit 10Å, 15Å et 20Å. Sur la figure 4.12, nous avons tracé sur une échelle logarithmique, le rendement quantique relatif en fonction du champ électrique en considérant la valeur théorique du rayon critique de la chl_a égale à $1.619 \times 10^{-8} \text{m}$ et la température $T=295 \text{ K}$.

À la lumière de ce graphique, on remarque qu'à champ constant, le rendement quantique croît lorsque l'on fait augmenter la valeur de r_0 . À la

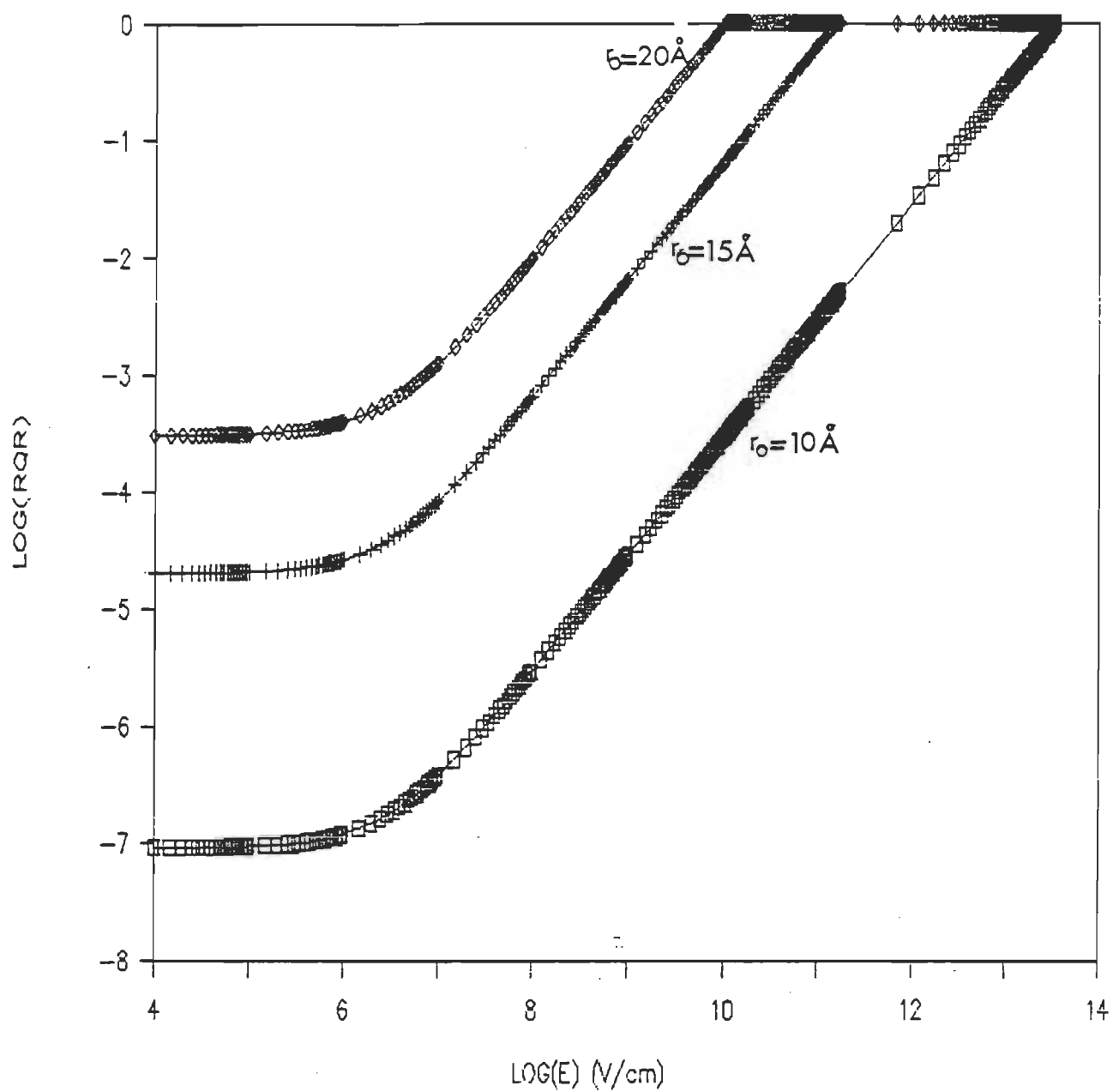


Fig 4.12: Variation du rendement quantique en fonction du champ électrique.
RQR: rendement quantique relatif.

limite, si r_0 est suffisamment élevé, le rendement quantique tend vers sa valeur maximale, soit 100%. Cette dernière valeur est le maximum que nous pouvons atteindre car nous utilisons des contacts bloquants. Dans ce cas, nous retrouvons le cas des semi-conducteurs minéraux cristallins, où la photogénération des porteurs est un processus direct, non dépendant du champ électrique. Comme r_0 est présentement inconnu, les résultats illustrés dans la figure 4.12, ne nous permettent aucunement de tirer des conclusions quantitatives à propos de la faible efficacité des cellules photovoltaïques à base de chl_a . Cependant, afin de clarifier l'effet du champ électrique appliqué sur l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, nous pouvons supposer que r_0 a la dimension d'une molécule (15\AA) de chl_a , puis, analyser la courbe correspondante. La valeur de r_0 a été choisie en se basant sur la molécule de phthalocyanine où r_0 est de la taille de la molécule, et, dont les propriétés photovoltaïques sont semblables à celles de la chl_a (Twarowski, 1982). Ainsi, en se référant à la figure 4.12, on remarque que le champ interne (10^5 V/cm) dû à la barrière de Schottky d'une pile de chl_a , correspond à un rendement quantique de génération égal à environ 10^{-4} . N.B: le champ interne a été calculé pour une barrière ayant une tension

$V_b=0.48$ volts et une épaisseur de 281\AA (Lawrence *et al.*, 1984). De cette façon, sachant que le coefficient d'absorption est de $2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (pour une longueur d'onde égale à 745 nm), la fraction de lumière absorbée sur une épaisseur de 281\AA est 0.47 . Donc, l'efficacité maximale de conversion de la chl a est environ 10^{-5} , corroborant ainsi, la mesure expérimentale ($10^{-3}\%$).

CHAPITRE V

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de dégager les grandes lignes du mécanisme de transport des porteurs majoritaires (les trous), ainsi que celui de photogénération des porteurs de charge dans un agrégat de chl_a . Ainsi, nous avons pu interpréter le signal donnant la charge en fonction du temps grâce au modèle d'une distribution uniforme de centres recombinants situés profondément dans la bande interdite. La théorie des bandes semble donc, expliquer le mécanisme de conduction dans le semi-conducteur organique chl_a . Par conséquent, ceci suggère une architecture organisée du réseau cristallin (ou polycristallin) de nos échantillons. Quant au mécanisme de photogénération, nous l'avons expliqué à l'aide de la théorie d'Onsager. Comme nous ne disposons pas de système permettant de mesurer directement le rendement quantique, nous avons établi à cette fin une analyse mathématique similaire à celle développée par Twarowski en 1982. En effet, la connaissance de la variation de la charge maximale en fonction du champ électrique appliqué, permet de déterminer le rayon critique (r_c) qui, rappelons le, était le test de validité de la théorie

d'Onsager Selon les résultats obtenus, nous avons observé une bonne concordance entre le rayon critique théorique et expérimental.

La connaissance des mécanismes de transport et de photogénération, permet entre-autres, d'évaluer les performances des piles photovoltaïques. Ainsi, grâce aux paramètres de transport (mobilité et durée de vie), nous pouvons calculer les longueurs de diffusion et d'entraînement des porteurs de charge. Ainsi, les valeurs obtenues dans le cas des trous sont d'environ deux à trois ordres de grandeur plus élevés que l'épaisseur classique ($0.06 \times 10^{-6} \text{m}$) d'une pile solaire à base de CH_3I . Donc, les trous peuvent traverser toute l'épaisseur d'une pile sans subir de pertes dues aux recombinaisons. Dans le cas des électrons, on n'a malheureusement jamais pu obtenir de signal mesuré de façon convenable. Ceci sous-entend que les longueurs de diffusion et d'entraînement sont tellement petites que les porteurs minoritaires se recombinent avant d'atteindre l'électrode collectrice. Bien entendu, ceci a un effet néfaste sur l'efficacité de conversion énergétique des piles photovoltaïques. En vue de savoir si cela provient de la faible mobilité des porteurs ou encore de leur faible durée de vie, nous pensons qu'il serait important de développer une analyse mathématique permettant de tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi, tout en effectuant des mesures sur des cellules très minces, nous pouvons expliquer simultanément les déplacements des deux porteurs de charge dans le cristal.

La faible efficacité de conversion des piles solaires pourrait être reliée aussi aux processus de photogénération des porteurs de charge. En effet, sachant que le champ électrique interne d'une pile photovoltaïque, la profondeur de pénétration de la lumière et le paramètre r_0 sont connus, nous pouvons calculer l'efficacité maximale de conversion d'une pile. En supposant que le paramètre r_0 est de la taille d'une molécule de CH_2 (15Å), nous avons évalué une efficacité maximale de conversion à environ $10^{-3}\%$, corroborant ainsi, la mesure expérimentale. Pour vérifier la validité de cette dernière hypothèse, il serait important de mesurer directement le rendement quantique en fonction du champ électrique appliqué afin de déterminer exactement le paramètre r_0 .

BIBLIOGRAPHIE

Batt, R. H., Braun, C.L., & Horning, J.R., Electric Field and Temperature Dependence of Photoconductivity, J. Chem. Phys., 1967, 49, 1967-1968.

Chamberlain, G. A., Organic Solar Cells, Solar Cells, 1983, 8, 47-83.

Chance, R.R., & Braun, C.L., Temperature Dependence of Intrinsic Carrier Generation In Anthracene Single Crystals, J. Chem. Phys., 1976, 64, 3573-3581.

Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J.J., & Leblanc, R.M., Photovoltaic Properties of Chl_a and Carotenoid Canthaxanthin. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1986, 2, 2217-2231.

Derrick, W.R., & Grosman, S.I., Elementary Differential Equations with Application, (2nd ed.), Adisson-Wesley publishing company, inc. Philipines. 1981.

Diawara, Y. Etude d'un semi-conducteur organique, la chlorophylle a par la technique de Phoconductivité transitoire. / par Y. Diawara. Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 1988

Dodelet, J.P., Lebrech, J., & Leblanc, R.M., Photovoltaic Efficiencies of Microcristalline and Anhydrous Chl_a, Photochem. Photobiol., 1979,

29, 1135-1145.

Enck R.C., Two-Photon Photogeneration in Amorphous Selenium. Phys. Rev. Lett., 1973, 31, 220-223.

Fan, F.R., Faulkner, L.R., Photovoltaic Effects of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. II. Properties of Illuminated Thin-Film Cells. J. Chem. Phys. 1978, 69, 3341-3349.

Fong, F.G. & Koester, V.J., Bonding Interactions in Anhydrous and Hydrated Chlorophyll a. J. Am. chem. Soc., 1975, 97, 6888-6890.

Fong, F.K., & Koester, V.J., In Vitro Preparation and Characterisation of Absorbing Chlorophyll-Water Adduct According to the Proposed Primary Molecular Unit in Photosynthesis. Biochim. Biophys. Acta., 1976, 423, 52-64.

Galluzi, F., Photogenerated Carrier Collecting in Semiconductors with Low Mobility-Lifetime Products. J. Phys. D., 1985, 18, 685-690.

Geacintov, N.E., & Pope M., Intrinsic Photoconductivity in Organic Crystals. In Warter, J.P., Proceedings of the third international conference on photoconductivity, Pergamon, N.Y., 1971, 289-295.

Gosh, A.K., Morel, D.L., & Feng, T., Photovoltaic and Rectification Properties of Al/Mg Phthalocyanine /Ag Schottky-Barrier Cells. J. Appl. Phys. 1974, 45, 230-236.

Govindji, In Bioenergetics of Photosynthesis, Academic Press, N.Y., 1975.

Hall, Electron-Hole Recombination in germanium. In R. Legros (Ed.), Les semi-Conducteurs. Eyrolles, 1952.

Hecht, V.K., Zum Mechanismus des Lichtelektrischen Primärstromes in Isolierten Kristallen. Z. Phys., 1932, 77, 235-245.

Hill, R., & Bendall, F., Function of the Two Cytochrome Components in Chloroplasts: A Working Hypothesis, Nature, 1960, 186, 136-137.

Jones, R., Tredgold, R.H., & O'mullane, J.E., Photoconductivity and Photovoltaic Effects in Langmuir-Blodgett Films of Chla. Photochem. Photobiol., 1982, 32, 223-232.

Joshi, V.N., & Castillo, M.N., Electric Field Dependence of Photoconductivity in Naphtalene Crystal, Chem. Phys. Lett., 1977, 46, 317-318.

Kaul, H., & Haarer, D., Charge Carrier Generation and Transport in Polyvinylcarbazole: A Model System of Polymeric Photoconductors, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987, 91, 845-852.

Kirby, P.B., & Paul, W., Transient-Photocurrent Studies in a-Si:H. Phys. Rev. B, 1984, 29, 826-835.

Kittel, C., Physique de L'état Solide, (5^e ed), Dunod, 1983, 229-241.

Lawrence, M.F., Dodelet, J.P., & Dao, L.H., Improvement of Al/Al₂O₃/Multilayer Array of Chla/Ag Photovoltaic Cell Characteristics by

Treatment of the Aluminium Electrode. J. Phys. Chem., 1984, 88, 950-955.

Legros, R., Les semi-Conducteurs, Tome I, Editions Eyrolles, 1974.

Lochner, K., Bassler, H., Sebastian, G., Wegner, G., & Enkelman, V., Sensitized Photoconduction in Polydiacetylene Crystal (DCHD). Chem. Phys. Lett., 1981, 78, 366-370.

Max, J.J., Hotchandani, S. & Leblanc, R.M., Influence of the Insulating Layer on The Properties Al/Chl_a/Ag Sandwich Cells. I. Photovoltaic characteristics, résultats inédits, 1988.

Max, J.J., Hotchandani, S., & Leblanc, R.M., Influence of the Insulating Layer on The Properties Al/Chl_a/Ag Sandwich Cells. II. Capacitance Characteristics, résultats inédits, 1988.

Mizuguchi, J., Thermal Quenching Effect of Transient Photocurrents in Evaporated Thin Films of β -Copper Phthalocyanine Under an Ultrahigh Vacuum, Jpn. J. Appl. Phys., 1981, 20, 1855-1860.

Nelson, R.C., Some Photoelectric Properties of Chlorophyll, J. Chem. Phys., 1957, 27, 864-867.

Okamoto, H., Kid, H., Nonomura, S., Fukumoto, K. & Hamakawa, Y., Mobility-Lifetime Product and Interface Property in Amorphous Silicon Solar Cells. J. Appl. Phys., 1983, 54, 3236-3243.

Onsager, L., Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. J. Chem. Phys., 1934, 2, 599-615.

Pai, D.M., & Enck, R.C., Onsager Mechanism of Photogeneration in Amorphous Selenium. Phys. Rev. B, 1975, 11, 5163-5174.

Popovic, Z.D., A Study of Carrier Generation Mechanism in X-Metal-Free Phthalocyanine. J. Chem. Phys. 1983, 78, 311-321.

Pfister, G., & Williams, D.J., Photogeneration Processes in Poly (N-Vinylcarbazole). J. Chem. Phys., 1974, 61, 2416-2426.

Raman, R., Azarraga, L., & Mc Glyn, S.P., Photoconductivity of Anthracene, J. Chem. Phys. 1964, 41, 2516-2523.

Rhoderick, E., Metal-Semi Conductor Contacts. IEEE Proc., 1982, 129, 1-14.

Rose A., Photoconduction, Modèles et Problèmes Annexes, Dunod, Paris, 1966.

Rosenberg B, & Camiscoli, J, F, Photo-and Semiconduction in Crystalline Chlorophylls a and b, J. Chem. Phys., 1961, 3, 982-991.

Shockley, W; & Read., Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. Phys. Rev., 1952, 87, 835-842.

Spear W.E., Transient Time Measurements of Charge Carriers in amorphous selenium Films, Proc. Phys. Soc. B., 1957, 70, 669-675.

Spear, W.E., & Mort, J., Electron and Hole Transport in CdS Crystals. Proc.

Phys. Soc., 1963, 81, 130-140.

Spear, W.E., Gibson, R.A., Young, D., Lecomber, P.G., Muler, G. & Kalbitzer, S.,
Journal de physique colloque c4, supplement au #10, 1981, 42, 1143-1153.

Strain, H.S., & Svec, W.A., Chromatography of Chlorophylls and Related Porphyrins, in Chromatography, Heftmann, E., (ed.), (3ed.), Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1975, 744-758.

Street, R.A., Transient Conductivity and Photoconductivity in a-Si:H, Phys. Rev. B, 1985, 32, 3910-3920.

Streetman, B.G., Solid State Electronic devices, Prentice-Hall, Inc., 1972.

Tabak, M.D., & Warter, P.J., Field - Controlled Photogeneration and Free - Carrier Transport in Amorphous Selenium Films. Phys. Rev., 1968, 173, 899-907.

Tang, C.W., Albrecht, A.C., The Electrodeposition of Films of Chl_a Microcrystals and their Spectroscopic Properties. Mol. Cryst. Liq., 1974, 25, 53-62.

Tang, C.W., Albrecht, A.C., Photovoltaic Effects of Metal-Chl_a-Metal Sandwich Cells, J. Chem. Phys., 1975, 62, 2139-2149.

Terenin, A., Putzelko, E., & Akimov, I., Energy Transfer in Systems of Connected Organic Molecules, Discuss. Faraday. Soc., 1959, 27, 83-93.

Twarowski, A.J., Photocurrent Generation in Zinc Phthalocyanine Films. J.

Chem. Phys., 1982, 76, 2640-2644.

Viger, C., Vautier, C., & Charles, D., Effets de Champ en Lumière Pulsée dans les Couches Minces de Sélénium Amorphe. Thin Solid Films, 1972, 14, 221-232.